

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Física Química



TESIS DOCTORAL

**Influencia de la microestructura en comportamientos físicos y
químicos de polímeros vinílicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús Miguel Retes Romasanta

Director

Nekane Guarrotxena Arlunduaga

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



**INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN
COMPORTAMIENTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE
POLÍMEROS VINÍLICOS**

TESIS DOCTORAL

JESÚS MIGUEL RETES ROMASANTA

Directora

Dra. Nekane Guarrotxena Arlunduaga



INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



Madrid, 2014

Ha sido un camino un poco largo y enrevesado, pero por fin se ha llegado al final, al menos de esta etapa.

Precisamente por lo que se ha dilatado en el tiempo los agradecimientos también se remontan a mucho tiempo atrás.

Quiero empezar agradeciéndole a Nekane el tiempo dedicado, el esfuerzo, la confianza y sobre todo la paciencia que ha tenido conmigo.

También quiero acordarme del ICTP que me ha permitido seguir avanzando en este trabajo en horas intempestivas durante una de las fases de este proyecto, sin lo cual nunca hubiera podido terminar el trabajo de laboratorio.

Al laboratorio 338, donde Mari Carmen me recogió y me enseñó los pasillos y lo que ello implica, donde estaba también Vicky y donde después llegó Montxo.

Todos los compis de pasillo, y los del pasillo de encima. Son muchos, espero no olvidarme de ninguno: Marta, Malú, Isabel, Charo, Pereña, Ernesto, Iñaki, Vanesa, Juanpe, Javi, Juanmari, Marta, Vanesa, Mario, Sandra, Orieta, Javi, Cristina, Alberto, Pedro, David, Zulima, Nuria...

Mención especial, como siempre al grupo JYP, que siempre estuvo ahí cuando más lo necesite. Montxo, Mario, Alberto y Alberto.

Como ya he dicho esto viene de largo, y todo empezó en el País Vasco en el grupo del Doctor Luis Leon, donde me picó el gusanillo, con Vilas, Matilde, Maite, Manu, Esther, Mer, Borja, Patricia, Inma, Loren, ... hace mucho, espero no olvidarme tampoco de ninguno.

Por supuesto también tengo que agradecer más que mucho a mi familia política, Vito y Marivi, que también me apoyaron en mis momentos de incertidumbre.

A mis padres y a mi hermana Susana, que nunca dudaron de que llegaría hasta aquí y que siempre han tenido confianza en que esto llegaría a buen puerto, dándome consuelo y apoyo.

Y por último quiero agradecer a Carolina su empuje y su optimismo que siempre me llevan hacia adelante, en este trabajo y en todo lo que me he propuesto. Es mi otra mitad, la que me hace ser mejor en todo. Y que además me ha traído el mejor regalo que nunca me hubiera podido imaginar, a Beñat.

INTRODUCCIÓN	9
BIBLIOGRAFÍA	18

CAPÍTULO 1	
REACCIONES DE MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC)	
EN DISOLUCIÓN	21

1.1 INTRODUCCIÓN	23
1.2 PARTE EXPERIMENTAL	30
1.2.1 MATERIALES	30
1.2.2 METODOLOGÍA	30
1.3 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS	38
1.3.1 GRADO DE MODIFICACIÓN	38
1.3.2 ASPECTOS CINÉTICOS	39
1.3.3 EVOLUCIÓN DE LA TACTICIDAD Y COMPOSICIÓN	41
1.4 FUNDAMENTOS CONFIGURACIONALES Y CONFORMACIONALES DEL	
MECANISMO DE SUSTITUCIÓN	45
BIBLIOGRAFIA.....	57

CAPÍTULO 2	
CORRELACIÓN MICROESTRUCTURA PROPIEDADES.	
ENVEJECIMIENTO FÍSICO (DSC)	63

2.1 INTRODUCCIÓN	65
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	75
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	77
2.4 CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84

CAPÍTULO 3	
CORRELACIÓN MICROESTRUCTURA PROPIEDADES.	
RELAJACIÓN β (DMTA)	89

3.1 INTRODUCCIÓN	91
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	96
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	98
3.4 CONCLUSIONES	103
BIBLIOGRAFÍA	105

CAPÍTULO 4	
MISCIBILIDAD PMMA-PVC	109
4.1 INTRODUCCIÓN	111
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	118
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120
4.4 CONCLUSIONES	124
BIBLIOGRAFÍA	127
 CAPÍTULO 5	
EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS CARGAS ELÉCTRICAS MEDIANTE TS (THERMAL STEP)	133
5.1 INTRODUCCIÓN	135
5.2 PARTE EXPERIMENTAL	142
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	143
5.4 CONCLUSIONES	147
BIBLIOGRAFÍA	148
 CONCLUSIONES	151
 ABSTRACT	157

INTRODUCCIÓN

Los avances tecnológicos en la sociedad actual implican mayores cotas de exigencia con respecto a los materiales empleados, niveles de exigencia que conllevan la obtención y desarrollo de nuevos productos con una creciente versatilidad, tanto en propiedades como en prestaciones, sin que ello implique un mayor desembolso económico por parte de las empresas y el consumidor final. Estas exigencias llevan implícitas una optimización en los procesos productivos, mediante el desarrollo de nuevas tecnologías de procesado, y en el diseño de nuevos materiales. En este punto los materiales polímeros se han convertido en el sustituto natural de una gran cantidad de materiales “clásicos” en aplicaciones tan diversas como la aeronáutica, automóvil, electrónica, electricidad, agricultura, medicina, embalaje, construcción,... debido a sus: altas prestaciones técnicas, similares e incluso superiores a las de sus antecesores; mayor facilidad y flexibilidad de procesado; mayor ligereza;... Pero para llegar a este estado ha sido necesaria una gran labor investigadora, acorde con las necesidades planteadas.

No obstante, la probabilidad de que surjan nuevos materiales, en cuanto a su composición química, es cada vez más escasa, de modo que los esfuerzos investigadores se encaminan hacia el conocimiento más profundo de los materiales ya existentes: sus comportamientos físicos y químicos, el control y reproducibilidad de sus propiedades, la optimización de los procesos productivos, su refuerzo con fibras y cargas de diferente naturaleza, empleo de copolímeros,... Todo ello con el fin de una mejora de propiedades y prestaciones.

Este conocimiento de los materiales debe llevarse a cabo para poder controlar de una manera rigurosa sus propiedades físicas, que son las que van a determinar sus aplicaciones finales, por ello nuestro grupo de investigación considera imprescindible el estudio en detalle de la estructura molecular de los materiales polímeros para correlacionarla de una manera muy precisa con estas propiedades físicas. Esta estructura molecular es de suma importancia, ya que por una parte define las interacciones inter e intramoleculares, determinantes de sus propiedades físicas, y por otro lado el tipo de cohesión molecular, que es precisamente lo que caracteriza a los polímeros y los diferencia de los demás materiales.

Existen numerosas publicaciones enfocadas al estudio de la relación entre la estructura molecular, que viene determinada por la naturaleza de cada monómero, y las propiedades del material. Estos trabajos se pueden englobar en tres grandes áreas:

- métodos de síntesis de materiales de estructuras poliméricas bien definidas, a partir de los cuales se podrían obtener las propiedades deseadas para cada aplicación específica.
- caracterización de las estructuras poliméricas y estudio de las propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas,...) de los materiales que conforman para obtener un profundo conocimiento de las propiedades y por tanto de las prestaciones del material.
- desarrollo de líneas de investigación para relacionar la estructura y las propiedades, con objeto de llegar al conocimiento de los mecanismos de los procesos físicos que gobiernan las propiedades de los materiales.

Por regla general, las correlaciones obtenidas en los diferentes trabajos de investigación explican, con mayor o menor grado de acierto, el comportamiento físico de cada material en cada propiedad de un modo macroscópico. Estos estudios realizados con vistas a la consecución de materiales polímeros con propiedades conformes a las crecientes exigencias se realizan a través de técnicas de caracterización extremadamente precisas y sofisticadas, en constante avance y perfeccionamiento, que aportan datos muy concretos y significativos sobre el comportamiento de los materiales, técnicas que permiten adquirir información desde la escala macroscópica (morfología, esferulitas,...) hasta la microscópica (orientación molecular, estructuras anómalas, defectos de composición,...) pasando por la mesoscópica (cristalitos, nanopartículas,...) y que incluso permiten hacer predicciones teóricas sobre la respuesta del material bajo determinadas condiciones.

Del mismo modo, existen un gran número de ejemplos de síntesis de estructuras moleculares con propiedades físicas y tecnológicas sobresalientes, pero no controladas o de difícil reproducibilidad, debido a la ausencia de conocimientos de orden físico, al tratarse muchas veces de comportamientos muy complejos o de productos de difícil manipulación.

En cualquier caso, el resultado final es una falta de comprensión de los mecanismos reales responsables del comportamiento físico ligado a la naturaleza molecular de un material dado, ya que en la mayoría de las ocasiones se considera a los polímeros como estructuras macroscópicas homogéneas, a lo sumo con diferentes tamaños moleculares.

Por tanto, parece lógico pensar que la solución al problema sería estudiar la correlación entre cada propiedad física de un material con cada uno de los factores a nivel molecular o microscópico que conforman la estructura macroscópica de dicho material. Pero es precisamente en este extremo donde reside la dificultad de este trabajo, en el conocimiento y análisis de estos factores, y a esto se debe la escasez de investigaciones en este campo, dada la multiplicidad de aspectos que configuran la microestructura.¹

Llegados a este punto, es conveniente aclarar varias ideas relativas a la estructura de los materiales. En los polímeros, la estructura del material va a depender de la naturaleza del o de los monómeros que lo conforman, y de lo que aquí en adelante denominaremos estereomicroestructura o microestructura, que no es otra cosa que las heterogeneidades locales (o secuenciales) en la cadena polimérica derivada de cambios en el ordenamiento espacial de las unidades monoméricas sin cambio alguno en la composición química. Estas discontinuidades en la cadena polimérica pueden deberse a:

- las diferentes configuraciones y conformaciones inherentes a las secuencias de cadena tácticas aisladas, cuya frecuencia y longitud varían según las condiciones de polimerización en un polímero globalmente atáctico,
- las configuraciones terminales de las secuencias iso y sindiotácticas, y
- las conformaciones locales asociadas a ellas.

A diferencia de la estructura, que es propia de cada familia de polímeros, la microestructura es inherente a la condición macromolecular, y por tanto general a todos los polímeros.

Por tanto, partiendo de la premisa de que es necesario conocer la microestructura de un material para poder explicar con precisión sus propiedades físicas y de este modo

establecer una correlación que permita comprender con exactitud los mecanismos responsables del comportamiento de estos materiales, nuestro grupo de trabajo considera fundamental la síntesis de polímeros-modelo, con microestructura perfectamente determinada, para el posterior estudio de sus propiedades y de este modo poder esclarecer el mecanismo a nivel molecular de los comportamientos físicos y extender estos resultados a la microestructura de otros polímeros, con el objetivo de obtener una generalización del efecto de la microestructura en las propiedades de los polímeros.

El polímero seleccionado por nuestro grupo para llevar a cabo este trabajo es el PVC (policloruro de vinilo), ya que por una parte es un polímero con una gran versatilidad en cuanto a propiedades y usos, y por otro lado, y debido a este mismo motivo, ha sido ampliamente caracterizado, aunque no a un nivel microestructural.

El método seleccionado para la obtención de los polímeros de microestructura conocida, es la modificación química de diferentes PVCs. En la modificación química o funcionalización de los polímeros con grupos químicos específicos, la cadena polimérica actúa fundamentalmente como soporte de los grupos químicos incorporados, que son quienes otorgarán al material sus propiedades finales. Este tipo de materiales polímeros presentan, gracias a estos grupos funcionales, propiedades muy diversas: reactivos para síntesis orgánica, absorbentes de radiación ultravioleta (UV), estabilizantes, antioxidantes, grupos formadores de complejos con iones metálicos, catalizadores, compuestos biológicamente activos,...²⁻⁶

Los grupos funcionales que van a formar parte del polímero pueden estar situados en la cadena principal, en sus extremos o en los grupos laterales, unidos directamente a la cadena o unidos a ésta a través de un espaciador de cadena. Además estos grupos pueden incorporarse de manera permanente o temporal, en función de la aplicación para la que se vayan a utilizar.

Este campo de la química macromolecular ha sido profusamente desarrollado⁷⁻¹³ y aplicado como medio de consecución de materiales muy diversos. Por otra parte, se aparta del objetivo de la tesis, donde la modificación química ha sido utilizada como medio de control de la estereomicroestructura del polímero sin afectar significativamente a su composición química. En efecto, la modificación química implica dos aspectos muy

diferenciados aunque concomitantes: a) la incorporación de estructuras químicas en la cadena y por consiguiente cambios de composición química y b) cambios locales en la configuración y conformación de la cadena sin alteración de la composición química.

El apartado a) es muy conocido, por lo que nos limitamos a recordar algunos puntos esenciales derivados del hecho de que aunque se trata de reacciones químicas tipificadas, uno de los grupos reactivos está ligado a una macromolécula, lo que implica cambios fundamentales en los mecanismos de reacción y en la distribución de las unidades transformadas. Los factores más importantes estudiados son:¹⁴⁻³⁰

- Efecto de grupos vecinos y electrostáticos.
- Influencia del medio de reacción.
- Reacciones intramoleculares.
- Enlaces de Hidrógeno.
- Interacciones hidrófobas.
- Efectos supramoleculares.

Con respecto al apartado b) hay que señalar la ausencia prácticamente absoluta de estudios sobre la influencia de la microestructura en la modificación química de polímeros, a excepción de los efectuados en nuestro laboratorio.

En estos trabajos se han establecido correlaciones entre reactividad química,^{14,31-34} comportamiento del polímero modificado^{15,16,35-44} y contenido en triadas iso y heterotácticas del PVC, lo que ha llevado a proponer mecanismos de reacción basados en la reactividad específica y exclusiva de determinadas conformaciones locales.^{14,17-21,31-34} En concreto, se ha comprobado que las configuraciones locales terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas, *mmr* y *rrmr* son las únicas estructuras lábiles frente a los reactivos nucleófilos y radicales o agentes de degradación, como la temperatura.

En este contexto, la reacción de sustitución nucleófila del PVC en disolución ha sido ampliamente estudiada para analizar su comportamiento frente a distintos parámetros: tipo de disolvente,^{22,23} temperatura,^{16,19} tipo de polímero y nucleófilo.^{14,15,20,21,24-30} Básicamente se ha demostrado que la reacción transcurre por un

mecanismo clásico S_N^2 y que únicamente reaccionan las triadas isotácticas **mm** y las heterotácticas **mr**, localizadas en el extremo de secuencias iso y sindiotácticas respectivamente. Por consiguiente, las únicas especies reactivas son las pentadas **m[mmr]** y **rrmr**. La razón de esta estereoespecificidad reside en que, por una parte, la conformación de la triada isotáctica GTTG⁻ y, en menor grado, la conformación GTTT de la triada heterotáctica, son las únicas conformaciones, entre todas las que se dan que satisfacen los requisitos del mecanismo S_N^2 ,^{2, 14, 18, 20, 31, 32, 45} y por otra parte, estas conformaciones reactivas sólo son posibles en las secuencias **mmr** y **rrmr** respectivamente.

Ahora bien, dado que la probabilidad de la conformación GTTG⁻, de alta energía, es muy baja en el PVC en comparación con la otra conformación posible de la triada isotáctica, GTGT, es necesario que tenga lugar el cambio conformacional $GTGT \rightleftharpoons GTTG^-$ en la tetra **mmr** para que la reacción transcurra preferentemente por las triadas isotácticas existentes en el polímero.^{14, 15, 18, 20, 31-33, 46} En efecto, la reacción transcurre hasta consumo total de entidades reactivas **mmr** gracias al desplazamiento del equilibrio $GTTG^- \rightleftharpoons GTGTTT$ por la interacción específica que tiene lugar entre el disolvente y la conformación de la triada isotáctica GTTG⁻TT.

Este conocimiento de la estereoespecificidad de la sustitución nucleófila del PVC y de sus consecuencias en la configuración y conformación local de las cadenas permite preparar polímeros-modelo con una microestructura controlada e iniciar un estudio de modelización molecular con la finalidad de establecer los fundamentos a nivel molecular de los comportamientos químicos y físicos que determinan las propiedades de estos materiales y su relación con la microestructura. En principio la información obtenida para cada propiedad no es generalizable a todos los polímeros, pero contribuye a esclarecer el mecanismo a nivel molecular de los comportamientos físicos. Obviamente la extensión de estos resultados a la microestructura de otros polímeros podría conducir a la generalización deseada.

Todas estas consideraciones nos han llevado a estudiar de nuevo la reacción de sustitución nucleófila en ciclohexanona, esta vez, a diferencia de los estudios anteriores donde se perseguía el conocimiento de los mecanismos de reacción más que la consecución de polímeros con microestructuras específicas, a grados de modificación

relativamente bajos, donde la evolución de la microestructura no ha sido suficientemente explorada pese a su relevancia, como se ha demostrado en los trabajos anteriormente citados de nuestro grupo, ya que es en estas primeras etapas de la reacción cuando existe una mayor discriminación entre las estructuras reactivas *mmr* y *rrmr* de secuencias iso y sindiotácticas respectivamente. Así, mediante el estudio comparativo de polímeros con diferente tacticidad global, y por consiguiente con distinto contenido en triadas isotácticas, podremos corroborar la influencia de este hecho en el mecanismo de modificación y su correlación con las propiedades en relación con los cambios observados en su microestructura, a través de un minucioso seguimiento mediante resonancia magnética nuclear de Carbono 13 (RMN-¹³C), y como van a afectar estos cambios a las propiedades físicas del polímero, tales como el envejecimiento físico y la relajación β , estudios que se realizan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecanodinámico (DMTA) respectivamente, así como sus propiedades eléctricas mediante la técnica del salto térmico.

En resumen la finalidad de esta tesis es en primer lugar conseguir polímeros-modelo con microestructuras derivadas de la tacticidad, bien definidas y cuantificadas y, en segundo lugar establecer las variaciones de un número importante de propiedades físicas y tecnológicas en función de aquéllas, como aportación al conocimiento de los mecanismos, a nivel microscópico, de los procesos que determinan estas propiedades, aspecto fundamental en la ciencia de materiales polímeros.

Y por último, se pretende extender estos conocimientos adquiridos para el PVC a otros polímeros, tales como el PMMA (polimetacrilato de metilo), al tiempo que se realizará un estudio preliminar de la compatibilidad entre ambos polímeros (PVC y PMMA) en función de su microestructura.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Allen, J. C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*, Pergamon Press, Great Britain, Vol. 2, 1989, p. 49.
2. G. D. Jaycox, K. Hatadu, O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1990, A27, 2533.
3. M. Dumitriu, S. Dumitriu, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 1989, 4, 151.
4. J. C. Brosse, J. C. Soutif, *React. Polym.*, 1990, 12, 3.
5. O. Vogl, *Macromol. Chem. Suppl.*, 1984, 7, 1.
6. A. C. Albertson, O. Vogl, Z. Janovic, *Polymer*, 1985, 26, 1288.
7. D. B. Bailey, D. Tyrell, O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1978, A12, 661.
8. H. Morawetz, *Chemical Reactions of Polymers*, ACS Symp. Ser., Ed. J. L. Kinstle, Washington, 1988, p. 317.
9. E. Marechal, *Chemical Modifications of Synthetic Polymers*, *Comprehensive Polymer Science: Polymer Reactions*, Pergamon Press, Great Britain, Vol. 6, 1989, p. 1.
10. M. Lazar, T. Bleha, J. Rychly, *Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers*, Alfa and Publishers of Technical and Economic Literatures, Czechoslovakia, 1989.
11. M. Okarawa, I. Ochian, *Modification of Polymers*, Ed. C. E. Carraher, M. Tuda, ACS Symp. Ser., Amer. Chem. Soc., 1981, p. 41.
12. A. E. Tonelli, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure. The Conformational Connection*, VCH Publishers, New York, 1989, p. 139.
13. G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, N. Guarrotxena, *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, 15, 189.
14. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Acta Polym.*, 1999, 50, 180.
15. G. Martínez, C. García, N. Guarrotxena, J. Millán, *Polymer*, 1999, 40, 1507.
16. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1982, A17(7), 1129.
17. N. Guarrotxena, F. Schue, A. Collet, J. Millán, *Polym. Int.*, 2003, 52, 420.
18. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1985, 27(6), 1077.
19. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *Polym. Bull.*, 1985, 13, 151.
20. J. Millán, G. Martínez, M. L. Jimeno, *Eur. Polym. J.*, 1991, 27(6), 483.
21. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *Eur. Polym. J.*, 1986, 22(5), 423.

22. G. Martínez, N. Guarrotxena, J. M. Gómez-Elvira, *Polym. Bull.*, 1992, 28, 427.
23. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, J. M. Gómez-Elvira, *Rev. Plast. Mod.*, 1993, 441, 252.
24. M. Herrero, P. Tiemblo, J. Reyes-Labarta, C. Mijangos, H. Reinecke, *Polymer*, 2002, 43, 2631.
25. G. Martínez, J. Millán. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2004, 42, 1857.
26. R. Navarro, K. Brierbrauer, C. Mijangos, *Polym. Deg. Stab.*, 2008, 93, 585.
27. M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2003, 41, 2964.
28. G. Martínez, J. Millán. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2004, 42, 6052.
29. N. Guarrotxena, J. Millán, G. Martínez, *Rev. Plast. Mod.*, 1998, 505, 49.
30. N. Guarrotxena, *Polym. Preprints*, 2001, 42(2), 8361.
31. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2387.
32. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1997, 33, 1473.
33. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2563.
34. J. Millán, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, N. Guarrotxena, P. Tiemblo, *Polymer*, 1996, 37, 219.
35. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 1997, 38, 1857.
36. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 2000, 41, 3331.
37. N. Guarrotxena, P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 833.
38. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polymer*, 1998, 39, 3273.
39. N. Guarrotxena, J. Contreras, G. Martínez, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1998, 41, 355.
40. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 457.
41. N. Guarrotxena, J. J. del Val, J. Millán, *Polym. Bull.*, 2001, 47, 105.
42. N. Guarrotxena, A. Elícegui, J. J. del Val, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2004, 42, 2337.
43. P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1994, 32, 353.
44. P. Tiemblo, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1995, 33, 1243.
45. N. Guarrotxena, Tesis Doctoral, Univ. Compl. Madrid, 1994.
46. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 1999, 40, 629.

CAPÍTULO 1

REACCIONES DE MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC) EN DISOLUCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

La modificación de polímeros mediante reacciones químicas presenta un gran interés debido a su capacidad de producir cambios estructurales en la cadena del polímero de partida, permitiendo alterar sus propiedades, por este motivo ha experimentado un gran crecimiento en la química macromolecular moderna desde los años 60.

Así, a partir de polímeros convencionales se pueden llegar a obtener polímeros específicos con propiedades mejoradas, e incluso estructuras difícilmente alcanzables mediante reacciones de homo o copolimerización.¹⁻⁴

Durante el proceso de modificación química tienen lugar reacciones orgánicas conocidas, no obstante, el control químico del proceso de modificación resulta complejo, ya que hay que tener en cuenta la particularidad de que al menos uno de los reactivos está localizado en cada unidad monomérica del polímero, lo que influye enormemente en su reactividad, mecanismo de reacción y distribución de las unidades modificadas, como consecuencia de las características particulares de los polímeros: tamaño molecular, interacciones inter e intramoleculares, conformaciones de cadena y movilidad molecular entre otras.

Los trabajos realizados en este campo se pueden agrupar en:⁵⁻⁶⁶

- estudios teóricos para la obtención de modelos aplicables a la modificación en general.
- investigaciones que ilustran sobre los diversos factores que afectan a la reacción de modificación (reactividad, cinética, composición del polímero transformado, distribución de unidades, competencia de procesos secundarios, influencia de grupos vecinales,...).
- aplicación de lo anterior a la síntesis de nuevos homo o copolímeros.
- funcionalización de polímeros, para su utilización como reactivos poliméricos, catalizadores,...

Por todo ello, la investigación se ha dirigido a estudiar directamente polímeros convencionales, evitando la utilización de oligómeros o estructuras modelo para después extrapolar los resultados a los polímeros correspondientes, a pesar de que éste era el método original en este campo, ya que pronto se vio que la correlación planteada no es posible, debido a todos los aspectos indicados.

Mediante estas reacciones se pretenden alcanzar ciertos objetivos, como pueden ser: la introducción de nuevos grupos funcionales en la cadena polimérica, que proporciona al polímero cambios en la reactividad; la introducción por alguno de los puntos reactivos de cadenas de otros polímeros, dando lugar a copolímeros de injerto; y la posibilidad de analizar la microestructura molecular, no solo desde un punto de vista composicional,⁵ sino asociada a las heterogeneidades locales provenientes de cambios de ordenamiento espacial en la unidad monomérica.⁶

El polímero con el que mejores resultados se han obtenido en reacciones de modificación es el poliestireno (PS). Mediante clorometilación se introduce un grupo altamente reactivo que permite activar el polímero, y a través de una modificación posterior, incorporar nuevos grupos que le aporten propiedades específicas, permitiéndole actuar como soporte reactivo, intercambiador de iones e incluso catalizador.^{7,8}

Asimismo, son susceptibles de modificación química aquellos polímeros que contengan en su cadena cloros activos (policloruro de vinilideno, poliepiclorhidrina, policloroacetato de vinilo y poli- β -cloroviniléter⁴) a través de los cuales pueden introducirse diversos grupos funcionales.

Es importante no olvidar que la reactividad de una unidad monomérica está condicionada por el hecho de que una o dos de sus unidades vecinas hayan reaccionado o no previamente, debido a posibles impedimentos estéricos, repulsiones de cargas (reacciones que implican la formación de iones), o el efecto de la tacticidad,... factores que no se dan en las reacciones orgánicas habituales.

Los diferentes tipos de efecto vecinal y sus repercusiones, tanto en la distribución de secuencias como en la homogeneidad de composición del polímero transformado, han sido objeto de interesantes aproximaciones teóricas, entre las que destacan las de Platé.^{9,10}

Los aspectos teóricos de la reactividad de las cadenas han sido tratados además de por Platé, por Boucher¹¹ y Kespler,¹² quienes estudiaron la esterificación del ácido polimetacrílico y explicaron las diferencias de reactividad encontradas con sus homólogos de bajo peso molecular en base a la existencia de efectos de solvatación, conformacionales y efectos de grupos vecinales. Pero en general, y debido a las dificultades inherentes a este tipo de estudios, por el gran número de variables a considerar, teniendo en cuenta además que los copolímeros resultantes presentan propiedades, composición e interacciones que cambian continuamente durante la reacción, se observa una carencia de soporte experimental que permita profundizar en la correlación entre la estructura y la reactividad, así como en el mecanismo de reacción.

En la bibliografía¹³⁻¹⁶ existen numerosos investigadores que se preocupan por relacionar los aspectos cinéticos de las reacciones de modificación con la distribución de secuencias del polímero modificado, pero sin profundizar en el mecanismo de la reacción, como por ejemplo la sustitución nucleófila del polimetacrilato de metilo (PMMA) con compuestos organometálicos estudiado por Galin,¹³ y la modificación del polialcohol vinílico (PVA) con iones borato efectuada por Matsuzawa.¹⁴ En el primer caso, el autor constata la importancia de la tacticidad del polímero en el efecto retardador de la cinética a medida que la reacción progresa, siendo menor para las triadas isotácticas; y en el segundo, los autores observan que las secuencias isotácticas reaccionan a mayor velocidad que las sindiotácticas, resultado acorde con el obtenido por Ochiai¹⁵ y Conner.¹⁶

En determinados casos la reactividad del polímero depende de la estereoquímica de la triada cuya unidad central reacciona, de nuevo por los efectos vecinales. Por otra parte, también hay que distinguir entre las reacciones de funciones situadas en los grupos laterales del polímero y las directamente situadas en la cadena principal. En el segundo caso puede implicar un cambio de configuración en el carbono donde tiene lugar la reacción de modificación, y como consecuencia un cambio en su reactividad.

Las primeras investigaciones llevadas a cabo en este campo han estado encaminadas al estudio de las reacciones de polímeros cuyo grupo funcional se encuentra en la cadena lateral. Ejemplos de ello son la sustitución de ésteres metacrílicos,¹³ la hidrólisis de polímeros acrílicos y metacrílicos,^{17,18} la hidrólisis de polivinilacetales¹⁹ o la hidrólisis de poliacetato de vinilo.²⁰ Desde los trabajos de Smets¹⁸ hasta los de Harwood²¹ sobre la hidrólisis del ácido acrílico-acrilato de metilo se ha comprobado que las triadas isotácticas se hidrolizan 16 veces más rápido que las heterotácticas, y 46 más que las sindiotácticas, debido fundamentalmente a la deformación de la molécula a través de rotaciones cooperativas de enlaces para dar lugar a la estructura cíclica de transición en el mecanismo de la reacción, siendo la presencia de estas estructuras muy superior en las triadas sindiotácticas. Esta influencia de la tacticidad también se refleja en el tipo de distribución de unidades transformadas en el polímero. Lando²² demostró que partiendo de polímeros isotácticos la hidrólisis conduce a la formación de bloques de unidades transformadas, mientras que con polímeros sindiotácticos la distribución es al azar.

El ejemplo más importante de reacciones de modificación química de polímeros cuyo grupo funcional se encuentra en la cadena principal es la reacción de sustitución nucleófila del PVC. El PVC contiene en cada unidad monomérica un átomo de cloro, por tanto es un sustrato reactivo, dado que el ión cloruro es un buen grupo saliente, que ha sido modificado químicamente para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas, así como diversificar sus aplicaciones.^{18,23,24} Asimismo la modificación química en este polímero se ha utilizado como herramienta analítica para determinar el contenido de cloros lábiles a fin de explicar su inestabilidad.²⁵ Okawara²⁶ encontró que la sustitución nucleófila con N,N-dialquilditiocarbamato (DTC) en disolución de dimetilformamida (DMF) entre 50 y 60 °C tiene lugar sin deshidrocloración, incluso a grados de modificación del 35%. El PVC funcionalizado con grupos DTC puede utilizarse para obtener entrecruzamientos y fotoinjertos en presencia de monómeros adecuados. De un modo similar se han incorporado al PVC N-metilditiocarbamato (MDTC)²⁷ y N-metilglicina (sarcosina),²⁸ dando derivados útiles para la posterior formación de grupos quelato y tiol. Por otra parte Nakamura²⁹⁻³³ demostró que la incorporación de grupos DTC o MDTC al PVC reduce la velocidad de deshidrocloración cuando el polímero es sometido a radiación γ . Del estudio de la sustitución nucleófila del PVC con tioles en presencia de aminas³⁴ y su posterior entrecruzamiento se concluyó que las propiedades mecánicas del PVC

entrecruzado apenas mejoraban, debido probablemente a que el grado de entrecruzamiento era bajo. El ión azida (N_3^-) reacciona fácilmente con el PVC en disolventes apróticos, alcanzando un grado de conversión superior al 70%.³⁵ El grupo azida así introducido puede activar químicamente al PVC, permitiendo en una reacción posterior su funcionalización con grupos con propiedades específicas.³⁶ Además del ditiocarbamato y la azida, sin duda los más utilizados en las reacciones de modificación del PVC, en los últimos años se han utilizado otros reactivos nucleófilos³⁷⁻⁴⁴ para aumentar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del PVC;⁴¹ para evitar posibles reacciones secundarias de entrecruzamiento;⁴⁵⁻⁵⁹ para utilizarlos como soporte para oxazolinonas y triazoles,⁶⁰⁻⁶⁴ para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas del PVC, y en el último caso además le confieren propiedades fungicidas.^{65,66}

Sin embargo, a pesar de todos los estudios relacionados con la modificación química del PVC, apenas existen trabajos en los que se analice la influencia de la tacticidad en las reacciones de modificación química. Por ello en nuestro laboratorio se lleva estudiando desde hace varios años el papel de la microestructura del PVC en el mecanismo de la reacción de sustitución nucleófila, y se ha abordado el estudio del control configuracional y conformacional de las reacciones. Este conocimiento permite obtener estructuras modelo de microestructura perfectamente controlada y de este modo establecer una correlación entre esta microestructura y las propiedades finales del polímero.

La reacción de sustitución nucleófila del PVC en disolución ha sido ampliamente estudiada para analizar su comportamiento frente a diferentes parámetros: tipo de disolvente, temperatura, tipo de polímero y tipo de nucleófilo. Estos estudios ponen de manifiesto que se trata de una reacción de sustitución de tipo S_N^2 que sigue un mecanismo de reacción estereoespecífico,^{48,67-69} estableciéndose correlaciones entre reactividad química,^{50,51,53,70,71} comportamiento del polímero modificado,^{55,72-80} y contenido en triadas iso y heterotácticas. La selectividad configuracional encontrada implica la existencia de dos etapas, una rápida inicial en la que reacciona una pequeña fracción de triadas isotácticas, y otra más lenta en la que se sustituyen las restantes isotácticas y las heterotácticas, permaneciendo las sindiotácticas inactivas hasta el final de la modificación.^{50,51,53,70,71,81} Todo esto ha llevado a proponer mecanismos de reacción basados en la reactividad específica y exclusiva de estas configuraciones locales,

mecanismos que se han visto refrendados tras verificar la influencia en la reactividad del tipo de disolvente utilizado.^{19,82,83} En concreto se ha comprobado que sólo reaccionan las triadas isotácticas **mm** y las heterotácticas **mr**, localizadas en los extremos de secuencias iso y sindiotácticas respectivamente. La razón de esta estereospecificidad reside en que, por una parte, la conformación de la triada isotáctica GTTG⁻ y, en menor grado, la conformación GTTT de la triada heterotáctica son las únicas conformaciones, entre todas las que se dan, que satisfacen los requerimientos del mecanismo⁸⁴ S_N², y por otra parte, estas conformaciones reactivas solo son posibles en las pentadas **m[mmr]** y **rrmr** respectivamente.

Así, teniendo en cuenta que la probabilidad de la conformación GTTG⁻, de alta energía, es muy baja en el PVC, en comparación con la otra conformación posible de la triada isotáctica, GTGT, es necesario que el cambio conformacional GTGT ⇌ GTTG⁻ tenga lugar en la pentada **m[mmr]** para que la reacción transcurra preferentemente por las triadas isotácticas existentes en el polímero.^{50-53,55,70} En efecto, la reacción de sustitución transcurre hasta el consumo total de las entidades reactivas **m[mmr]** gracias al desplazamiento del equilibrio GTGTTG⁻TT ⇌ GTGTGTTT por la interacción específica que tiene lugar entre el disolvente y la conformación de la triada isotáctica GTGTTG⁻TT.

Estas hipótesis han sido totalmente confirmadas por los resultados cinéticos y la evolución del espectro de RMN de ¹³C con la conversión.^{45,48,50,70,85-88} En los espectros obtenidos se puede observar de un modo muy claro que las bandas correspondientes a las triadas isotácticas y heterotácticas disminuyen en intensidad de un modo continuo a medida que aumenta el grado de sustitución. Esta variación es mucho más acusada en las triadas isotácticas, especialmente al inicio de la reacción. Gracias a esta variación en la intensidad de las señales se ha podido determinar de un modo cuantitativo la participación en la reacción de las configuraciones iso y heterotácticas, y la no participación de las sindiotácticas.

Podemos concluir por tanto, que la tacticidad tiene una intervención directa en el mecanismo de la reacción, y que las triadas iso y heterotácticas se comportan como si fueran grupos funcionales distintos. Este conocimiento de la estereospecificidad de la sustitución nucleófila del PVC y de sus consecuencias en la configuración y conformación local de las cadenas permite preparar polímeros modelo con una microestructura

controlada e iniciar un estudio de modelización molecular con el fin de establecer los fundamentos a nivel molecular de los comportamientos químicos y físicos que determinan las propiedades de estos materiales y su relación con la microestructura. Por tanto, la reacción de sustitución nucleófila del PVC requiere de la existencia de una diada isotáctica TT, configuración que se da de modo exclusivo en las triadas isotácticas GTTG⁻ y en las heterotácticas TTTG y de ninguna manera en las sindiotácticas, lo que explica su nula reactividad.

La validez de este mecanismo de reacción se ha confirmado variando los medios de reacción, utilizando diferentes disolventes,^{50,82,86} distintas temperaturas, tipo de polímero y nucleófilo, y sobre todo en sistemas con un interés añadido, ya que son los utilizados en procesos industriales en condiciones próximas al procesado: suspensión acuosa en presencia de catalizadores de transferencia de fase,⁸⁹ disolución concentrada de polímero en un plastificante (DOP),^{70,87,88,90} y en estado fundido.^{70,82,87,88,91-93} La evolución del contenido en triadas iso, hetero y sindiotácticas es la misma en los diferentes medios estudiados, a pesar de haberse observado diferencias significativas en la cinética y el rendimiento de la reacción.^{48-51,70,85,86}

Además existen trabajos sobre la sustitución nucleófila del polivinilcloroformiato con fenol, donde los autores han encontrado resultados similares a los obtenidos en nuestro grupo para el PVC, es decir, que la reacción es estereoespecífica y la reactividad de las triadas decrece en el orden iso > hetero > sindiotácticas.^{94,95} Los propios autores resaltan la coincidencia de sus resultados con los obtenidos en nuestro laboratorio. La generalización de estos principios a la modificación química de otros polímeros parece por lo tanto alcanzable.

Todas estas consideraciones nos han llevado a estudiar de nuevo la reacción de sustitución en ciclohexanona, esta vez a grados de modificación relativamente bajos, con el fin de analizar los cambios microestructurales en las primeras etapas de la reacción, donde existe una mayor discriminación entre las estructuras reactivas *m[mmr]* y *rrmr* de secuencias iso y sindiotácticas respectivamente. Y mediante el estudio comparativo de polímeros de diferente contenido en triadas isotácticas reactivas, podremos corroborar la influencia de estas en el mecanismo de sustitución y su correlación con las propiedades.

1.2 PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1 MATERIALES

Reactivos

Tiofenolato sódico (TFNa), reactivo nucleófilo obtenido mediante la reacción de tiofenol (Merck) con sodio a reflujo de *p*-xileno. En un matraz se calentó *p*-xileno a reflujo, al que se adicionó tiofenol. La reacción se llevó a cabo con sodio, previamente purificado mediante reacción con alcohol *terc*-butílico, obteniéndose un precipitado de color blanco que se filtró y se lavó varias veces con éter etílico. Finalmente se almacenó en ambiente de nitrógeno.⁴⁶

Disolventes

Ciclohexanona (CH), Scharlau. Se purificó mediante dos destilaciones en atmósfera de nitrógeno.⁵⁰

Tetrahidrofurano (THF), Scharlau. Se purificó por tratamiento con hidruro de litio y aluminio (Merck) a reflujo durante una hora, para la eliminación de peróxidos y se ha destilado en atmósfera de nitrógeno, inmediatamente antes de su uso.

Acetona (Jaber), heptano (Scharlau), alcohol *terc*-butílico (Panreac), *p*-xileno (Panreac), éter etílico (SDS) y metanol (Jaber) se utilizaron sin purificación previa.

1.2.2 METODOLOGÍA

Los polímeros objeto de estudio son PVC comerciales sintetizados mediante polimerización en suspensión a 68 °C (polímero X), 60 °C (polímero Y) y 45 °C (polímero Z), en ausencia de aditivos (Atochem) y purificados tras su disolución en THF y posterior precipitación en metanol. A continuación se filtraron a través de placa porosa, lavándose con metanol varias veces. Las muestras se secaron finalmente en la estufa a 40 °C hasta que su peso fue constante.⁵¹

Estos polímeros se modificaron químicamente en disolución de 1 g de polímero en 40 ml de CH en un reactor de vidrio de doble camisa (a fin de mantener constante la temperatura), en atmósfera inerte de N₂ y a 25 °C. Una vez disuelto el PVC se añadieron 2,5 g de TFNa previamente disueltos en 80 ml de CH y termostatizados a la temperatura de reacción. En el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas con el fin de seguir la cinética y para obtener muestras con diferentes grados de modificación. Estas muestras se precipitaron en metanol y se filtraron a través de placa porosa, lavándose varias veces con metanol. Posteriormente se purificaron disolviéndolas en THF y precipitándolas de nuevo en metanol, repitiéndose de nuevo el filtrado en placa porosa. Por último las muestras se secaron en la estufa a 40 °C hasta que su peso fue constante.⁴⁶

La caracterización de los polímeros se ha realizado determinando las siguientes propiedades:

Peso molecular

Los pesos moleculares y su distribución, de los polímeros de partida, se midieron mediante cromatografía de exclusión por tamaños, SEC. El sistema cromatográfico empleado (Waters Division Millipore) consta de una bomba Waters modelo 515, un inyector modelo Rheodyne y un detector de índice de refracción Waters modelo 410. Se emplearon cuatro columnas Styragel colocadas en serie cuyo rango de pesos moleculares se detalla a continuación:

Columna	Peso Molecular
HR1	100-5.000
HR3	500-30.000
HR4E	50-100.000
HR5	50.000-4.000.000

Se utilizó THF (grado GPC, Scharlau) como fase móvil (1ml/min) a una temperatura de 35 °C y se inyectaron 20 µl de la disolución de polímero en THF con concentraciones comprendidas entre el 1 y el 1,5% en relación peso volumen. La concentración relativa de polímero para cada volumen de elución fue monitorizada mediante refractometría diferencial. La calibración del aparato se realizó con 18 patrones

de poliestireno, PS, (Polymer Laboratories LTD) de pesos moleculares comprendidos entre $3,53 \cdot 10^6$ y $5,8 \cdot 10^2$ g/mol.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C)

Uno de los objetivos principales de este trabajo es poder seguir las variaciones que se producen en la microestructura del PVC durante las reacciones de modificación. Este conocimiento presenta un gran interés científico, ya que es el único modo para comprender la causa fundamental de las propiedades de los materiales polímeros.

La espectroscopia de RMN de ^{13}C es el método más ampliamente utilizado para determinar la distribución de secuencias tácticas en polímeros. Se trata de una técnica adecuada para este análisis ya que los parámetros que mide (δ , J y velocidad de relajación) dependen del entorno local de los núcleos. Para campos magnéticos suficientemente altos, es decir, cuando el poder de resolución es elevado, es un método absoluto que determina la microestructura de los polímeros.

En el PVC, el diferente entorno de los carbonos metilénicos y metínicos, dependiendo de su conformación, es responsable de los desplazamientos de bandas. Los carbonos metilénicos están unidos por un enlace covalente a dos carbonos o centros pseudoasimétricos y, por consiguiente, son sensibles en RMN a la configuración correspondiente a diadas, tetradas, hexadas,... En cambio, en el grupo metínico, dada la proximidad entre los sucesivos centros asimétricos, la sensibilidad a las secuencias configuracionales empieza para las triadas y puede extenderse a pentadas, heptadas,...según el grado de resolución en cada caso. El hecho de que estas secuencias configuracionales den lugar a desplazamientos químicos (δ) diferentes se debe principalmente al tipo de conformación local o secuencial inherente a cada configuración. En particular, el llamado efecto Y (existencia de un carbono Y o de un átomo de cloro en posición gauche con respecto al carbono responsable del desplazamiento químico considerado) permite el discernimiento entre secuencias superiores a las triadas.^{96,97}

El espectro de los carbonos metínicos (carbonos α) consiste en tres picos principales bien separados en torno a 53-57 ppm, característicos de las triadas

sindiotáticas (*rr*), heterotáticas (*mr* o *rm*) e isotáticas (*mm*), cada uno con una estructura fina debida a las interacciones de los carbonos próximos que constituyen las correspondientes pentadas y heptadas.

El espectro de los carbonos metilénicos (carbonos β) tiene cinco picos bien separados en torno a 45 ppm. Uno de ellos consiste en el solapamiento de las señales correspondientes a las tetradas *mmr* y *mrm* observándose una estructura fina de hexadas, particularmente en la tetrada *mmm*.

En este trabajo la espectroscopia de RMN de ^{13}C ha sido aplicada para el cálculo de la microestructura mediante la determinación del contenido y distribución de triadas isotáticas (*mm*), heterotáticas (*mr* o *rm*) y sindiotáticas (*rr*) utilizando las bandas correspondientes a los carbonos metínicos.

La determinación de la tacticidad de las diferentes muestras se realizó a partir de disoluciones al 10% en peso del polímero en 1,4-dioxano- d_8 , utilizando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se registraron en un espectrómetro UNITY-500 a 125 MHz a 80 °C. Con el fin de asegurar una buena resolución se utilizó un intervalo entre pulsos de 1,3 segundos y desacoplamiento de protón. A partir de acumulaciones entre 40.000 y 50.000 se obtuvieron espectros con alta resolución y una buena relación señal-ruido. Bajo estas condiciones se consiguieron evitar reacciones de deshidrohalogelación en el polímero, al mismo tiempo que permitieron determinar de forma cuantitativa el contenido en triadas iso, hetero y sindiotáticas, así como de pentadas y heptadas en secuencias isotáticas, mediante la integración electrónica de las correspondientes áreas.

A modo de ejemplo, en la *Figura 1* se muestra un espectro de RMN de ^{13}C correspondiente a la zona de los carbonos metínicos donde se aprecian las triadas, pentadas y heptadas del polímero X. La asignación configuracional a nivel de triadas y pentadas, así como heptadas, de acuerdo con la propuesta de Elgert,⁹⁸ numeradas en la *Figura 1*, se indican en la *Tabla 1*. En la misma se incluyen los valores calculados de la probabilidad de las diferentes secuencias, a partir de la estadística bernoulliana correspondiente al polímero X.

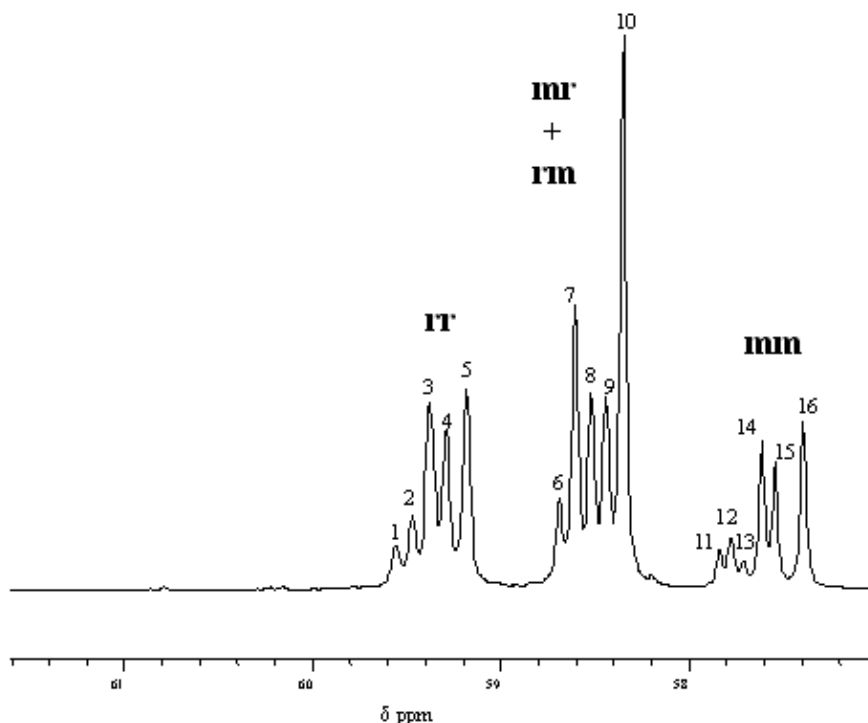


Figura 1. Espectro de RMN de ^{13}C de una muestra de PVC (Polímero X) sin modificar.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Paralelamente al análisis por RMN de ^{13}C , la espectroscopia infrarroja se ha utilizado para determinar la estructura de las muestras de PVC empleadas, al aportar abundante información en el análisis de isomería geométrica y de posición de grupos laterales sustituyentes de las unidades que forman las cadenas poliméricas y las conformaciones de enlaces de la espina dorsal del polímero.

En el caso del PVC, la diferente naturaleza de los grupos $-\text{CH}_2-$ de las estructuras iso y sindiotácticas proporciona la posibilidad de determinar su estereoregularidad a partir del espectro IR, ya que los grupos $-\text{CH}_2-$ pertenecientes a estructuras sindiotácticas absorben a 1.428 cm^{-1} mientras que los de las estructuras sindiotácticas lo hacen a 1.434 cm^{-1} . En consecuencia, la relación de absorbancias $A_{1.428}/A_{1.434}$ propuesta por Germar⁹⁹ resulta una medida relativa del grado de sindiotacticidad del PVC.

Tabla 1. Asignación de las bandas del espectro de RMN de ^{13}C (Figura 1).

Señal	Secuencia Configuracional	Probabilidad de Secuencia (calculada)	Desplazamiento Químico (ppm)
1	r m r r m r	0,020	59,58
2	r m r r m m	0,030	59,47
3	m m r r m m r r r r m m r r r r m r	0,095	59,38
4	m r r r m m m r r r m r	0,069	59,25
5	r r r r	0,092	59,18
6	m m m r m m m m m r m r	0,046	58,69
7	r m m r m m r m m r m r m r m r m m m r m r m r	0,110	58,61
8	r r m r m r r r m r m m	0,069	58,52
9	m m r r	0,122	58,44
10	r m r r	0,150	58,35
11	r m m m m r	0,012	57,84
12	m m m m m r	0,020	57,78
13	m m m m m m	0,003	57,71
14	r m m m r r r m m m r m	0,055	57,61
15	m m m m r r m m m m r m	0,046	57,54
16	r m m r	0,061	57,39

Además de la vibración de deformación del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_2-$, la frecuencia de vibración del enlace C-Cl, sensible a la estructura conformacional de la molécula, también permite determinar la estereoregularidad del PVC. Estas bandas de absorción aparecen en el IR a 615, 637 y 685 cm^{-1} y responden a una serie de estructuras isoméricas del polímero.¹⁰⁰

Los espectros infrarrojos se efectuaron a partir de filmes obtenidos por evaporación de disoluciones de los polímeros al 4% en peso utilizando THF como disolvente y se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One de Transformada de Fourier con un láser de referencia He-Ne. El divisor de haz es de KBr y el detector de infrarrojo medio, bien DTGS (sulfato de triglicina deuterado) o LiTaO₃ (tantalato de litio). La resolución utilizada en los espectros es de 2 cm⁻¹ y el número de barridos es 10 por cada muestra, lo que proporciona una muy buena relación señal-ruido. La absorbancia de las bandas se determinó a partir de una línea base tangencial.

En la *Tabla 2* se recogen el peso molecular, índice relativo de tacticidad por IR, tacticidad por RMN de ¹³C y distribución de secuencias estereoquímicas para las muestras de PVC analizadas. Con objeto de conocer si dicha distribución responde a una estadística bernouilliana es necesario determinar las probabilidades condicionales $P_{m/r}$ y $P_{r/r}$, probabilidades que se obtienen a partir de las fracciones molares de las triadas tácticas directamente calculadas de los datos experimentales de los espectros de RMN de ¹³C, usando las ecuaciones (1) y (2).^{101,102} $P_{m/r}$ y $P_{r/r}$ determinan la probabilidad de que una diada *r* ocurra después de una diada *m* o de una diada *r* respectivamente. Por definición, si el polímero presenta distribución bernouilliana, $P_{m/r} = P_{r/r}$. Y la proporción relativa de las mismas define el grado de bernouillinidad del polímero.¹⁰³

$$\text{Ecuación (1)} \quad P_{m/r} = mr / (2 mm + mr)$$

$$\text{Ecuación (2)} \quad P_{r/r} = 2 rr / (2 rr + mr)$$

Donde *mm*, *mr* y *rr* son los contenidos de triadas iso, hetero y sindiotácticas, respectivamente.

Tabla 2. Caracterización de las muestras de PVC.

Muestra	T (°C)	RMN ¹³ C			$P_{m/r}$	$P_{r/r}$	$P_{m/r} - P_{r/r}$	Mn (g/mol)	IR (A _{1.428} /A _{1.434})
		mm	mr	rr					
X	68	20,10	49,65	30,25	0,553	0,549	0,004	42000	1,114
Y	60	18,89	49,38	31,72	0,567	0,562	0,005	53500	1,129
Z	45	18,66	49,36	31,99	0,569	0,564	0,005	64000	1,184

Como se observa en la *Tabla 2*, los valores $P_{m/r} - P_{r/r}$ son próximos a cero, lo que significa que los polímeros presentan una distribución bernouilliana de la tacticidad.¹⁰³

Espectroscopia ultravioleta/visible (UV/Vis)

El grado de modificación de las muestras obtenidas en la reacción de sustitución nucleófila del PVC con TFNa se ha determinado por espectroscopia UV. Estas muestras presentan una banda de intensa absorción en el espectro UV a $\lambda=256$ nm correspondiente al grupo tiofenolato, por tanto en un espectrómetro UV/Vis Lambda 16 se ha medido la absorbancia, a esa longitud de onda, de disoluciones en THF de los polímeros modificados, empleando concentraciones de 0,064-0,24 g/L según el grado de modificación. Previamente fue necesario obtener una curva de calibrado absorbancia-conversión (*Figura 2*), la cual se determinó mediante muestras con grados de modificación calculados a partir del microanálisis de los elementos S y Cl, y mediante espectroscopia de RMN de ^1H .^{50,52,55} En la *Figura 3* se muestra el espectro correspondiente al PVC modificado con TFNa donde se calcula el grado de conversión a partir de la medida del área correspondiente al grupo $-\text{SCH}-$ que aparece a $\delta=3,9$ ppm. Los espectros se han registrado a partir de disoluciones al 5% en peso en nitrobeneno a 85 °C y hexametilsiloxano como referencia en un espectómetro INOVA-400.

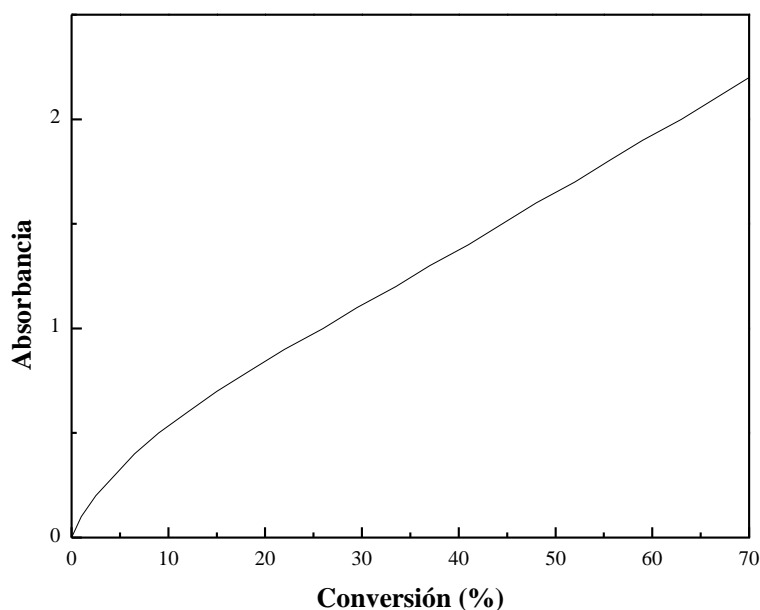


Figura 2. Curva de calibrado de absorbancia UV/Vis frente a la conversión de PVC modificado con TFNa.

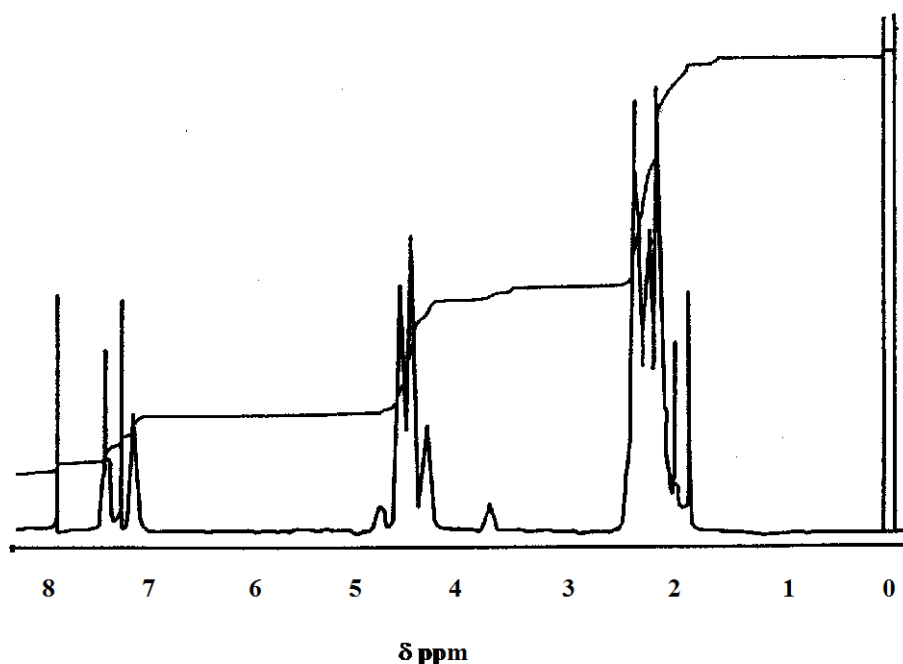


Figura 3. Espectro RMN de ^1H de una muestra de PVC modificado con TFNa al 4,3%.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS MODIFICADAS

La caracterización de las muestras modificadas se llevó a cabo determinando el grado de modificación y el contenido y distribución de la tacticidad.

1.3.1 GRADO DE MODIFICACIÓN

En la *Figura 4* se muestran algunos espectros UV/Vis del PVC (muestra X) modificado con TFNa a diferentes grados de conversión, donde claramente se aprecia el máximo de absorbancia a 256 nm. Por tanto, midiendo la absorbancia a esta longitud de onda, y considerando la curva de calibrado de la *Figura 2* se obtuvo el grado de modificación de los diferentes polímeros.

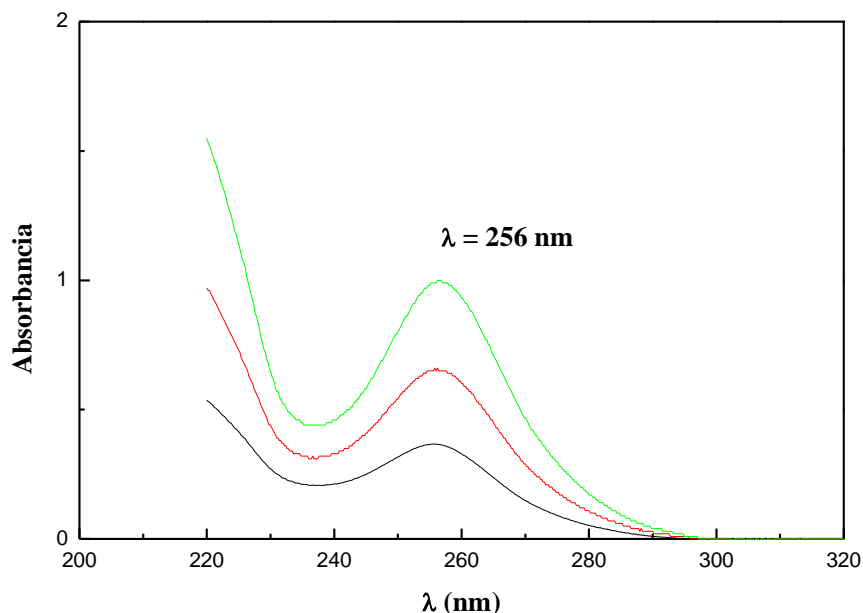


Figura 4. Espectro UV de diferentes muestras de PVC (polímero X) modificado con TFNa en disolución de CH a 25 °C a distintos grados: (-) 0,8%; (-) 3,7%; (-) 8,2%.

1.3.2 ASPECTOS CINÉTICOS

A partir de los datos experimentales obtenidos es posible hacer un seguimiento de la cinética de la reacción de modificación, obteniéndose los datos que se representan en la *Figura 5*, bajo las mismas condiciones experimentales (temperatura y estequiometría) para los tres polímeros ensayados (disolución de 1 g de polímero en 40 ml de CH a 25 °C y posterior modificación con 2,5 g de TFNa disueltos en 80 ml de CH).

En esta figura se aprecia claramente, en consonancia con resultados anteriores,⁶¹ que la reacción de sustitución implica dos etapas bien definidas separadas por un periodo de transición. Cada etapa es un proceso sencillo, y cada uno de ellos está relacionado con la reactividad de una estructura bien definida del polímero, como se explicará más adelante.

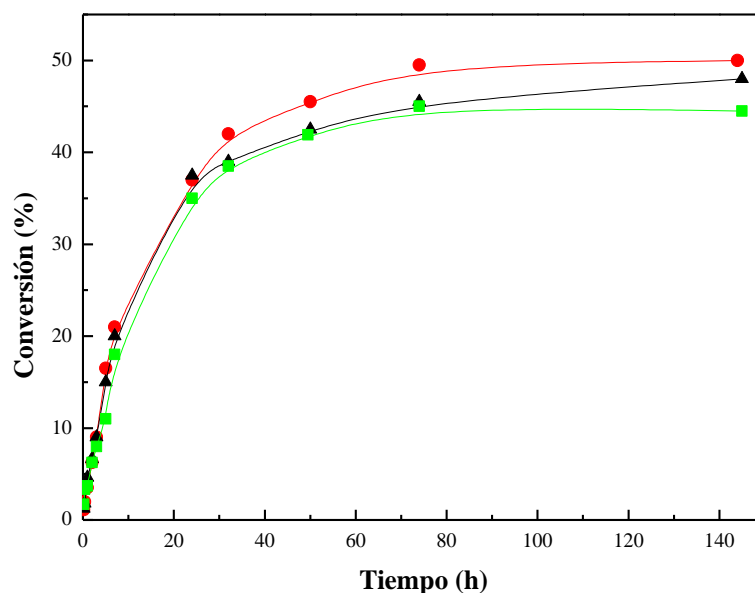


Figura 5. Sustitución nucleófila de PVC de diferente tacticidad con TFNa en disolución de CH a 25 °C: (●) Polímero X; (▲) Polímero Y; (■) Polímero Z.

En la *Figura 5* se observa que la primera etapa de la curva cinética (en cualquiera de los polímeros) es rápida, lo que indica que una fracción del polímero es extremadamente reactiva, fracción que aumenta conforme lo hace el contenido isotáctico global del polímero (*Tabla 2*). Asimismo, el techo final en las gráficas de conversión se corresponde aproximadamente con el contenido en triadas sindiotácticas del polímero. Es decir, conforme aumenta el porcentaje de sindiotacticidad del polímero el grado de sustitución alcanzado es menor, lo que demuestra que las triadas sindiotácticas son débilmente reactivas.⁴⁸ Esto se confirmó mediante el estudio de reacciones de sustitución a temperaturas superiores a 60 °C, en las que no se observa un aumento en el grado de conversión del polímero.⁴⁸

La evolución del contenido en triadas iso, hetero y sindiotácticas encontrado para los diferentes polímeros estudiados es la misma, a pesar de observarse diferencias en la cinética y en el grado de modificación alcanzado en la reacción.⁴⁹ Por lo tanto, estos resultados, junto con el estudio del contenido microestructural de cada polímero desarrollado en el siguiente apartado, confirma la naturaleza estereoespecífica del mecanismo de reacción de sustitución nucleófila del PVC, puesta de manifiesto en anteriores trabajos de este grupo en distintas condiciones de reacción (temperatura, disolvente, agente nucleófilo, medio de reacción,...).^{48,67-69,84}

1.3.3 EVOLUCIÓN DE LA TACTICIDAD Y COMPOSICIÓN

El análisis por RMN de ^{13}C permite considerar dos aspectos, uno de ellos está relacionado con la composición y distribución de las unidades transformadas en los distintos polímeros modificados obtenidos, y el otro con el contenido y distribución de la tacticidad. Durante la reacción de modificación la tacticidad del PVC cambia de una manera drástica, debido a dos efectos: por un lado se produce la eliminación de los átomos de Cl reactivos, con la consiguiente desaparición de las triadas correspondientes, y por otro, dado que la reacción transcurre a través de un mecanismo S_{N}^2 , se produce la inversión de configuración de los carbonos que sufren el ataque nucleófilo, lo que provoca una variación en el contenido y distribución de la tacticidad con respecto a la del polímero sin modificar.

En la *Figura 6* se muestra el espectro del polímero Y modificado con TFNa al 9,2%, en concreto las señales correspondientes a los carbonos metínicos $-\text{CHCl}-$ del PVC, que se encuentran en la región comprendida entre 57 y 61,5 ppm.

La tacticidad se ha valorado mediante la evolución de las bandas correspondientes a las triadas isotácticas (57,3-57,8 ppm), heterotácticas (58,2-58,8 ppm) y sindiotácticas (59,0-59,8 ppm) del PVC, realizando una comparación con el espectro del mismo polímero sin modificar (*Figura 1*).

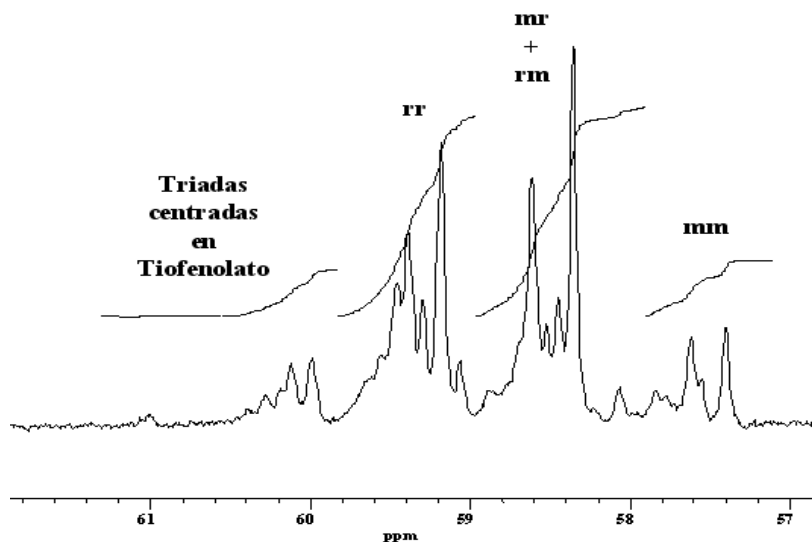


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero Y modificado con TFNa al 9,2%, en disolución de CH a 25 °C.

En la *Figura 7* se puede observar con más detalle la evolución del espectro de RMN de ^{13}C del polímero Y conforme el grado de sustitución aumenta.

Las bandas anteriormente indicadas no cambian de posición, pero sufren un ensanchamiento progresivo con el grado de modificación, debido a efectos estéricos de largo alcance en los desplazamientos químicos de las señales de RMN de ^{13}C inducidos por los cambios en la microestructura local que tienen lugar en la vecindad de las triadas heterotácticas como consecuencia de la sustitución, es decir, por la aparición de unidades β sustituidas que presentan un ligero cambio de entorno respecto a las unidades sin modificar. El mismo efecto se atribuye al ensanchamiento de las bandas sindiotácticas.⁵⁰ El hecho de que las bandas no se desplacen de su posición original permite determinar la tacticidad de forma similar a la utilizada en los polímeros sin modificar, debido a que las señales siguen correspondiendo a carbonos centrados en Cl como el resto de las unidades sin transformar.

Por otra parte, fijándonos en la evolución de los espectros en la *Figura 7*, se observa la aparición de nuevas señales (59,9-60,8 ppm) próximas a las triadas sindiotácticas del PVC no modificado. Estas señales corresponden a las triadas centradas en el grupo tiofenolato debidas a la sustitución de los átomos de cloro reactivos.⁵⁰

Del mismo modo se observa la aparición de dos señales de menor intensidad a 58,0-58,2 ppm y 59,0-59,1 ppm que son más apreciables conforme la conversión aumenta. Estas señales parecen ser debidas a los efectos estéricos de largo alcance inducidos por los cambios en la microestructura local en la vecindad de las triadas heterotácticas como resultado de la reacción de sustitución.⁵⁰ Estas suposiciones son consistentes con el hecho de que los desplazamientos químicos en la RMN de ^{13}C están fuertemente influenciados por los sustituyentes en posición α , β y γ del carbono observado.⁵⁰

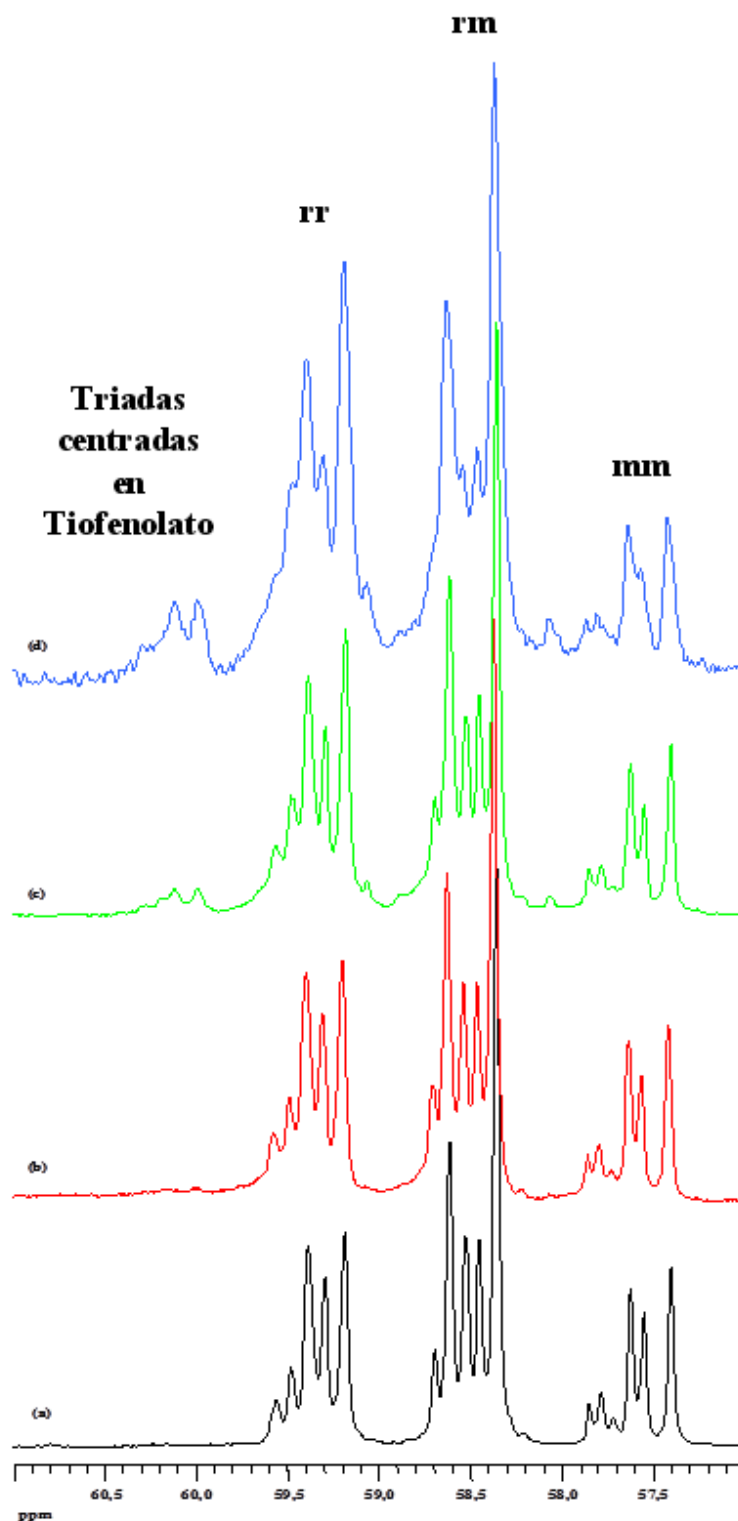


Figura 7. Evolución del espectro de RMN de ^{13}C con el grado de sustitución: (a) 0%; (b) 1,4%; (c) 3,1%; (d) 9,2%. Reacción de modificación con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

La determinación cuantitativa de la evolución de la tacticidad (triadas iso, sindio y heterotácticas) junto con el grado de modificación se ha obtenido midiendo las áreas correspondientes por integración electrónica, aplicando el mismo método que para la determinación de la tacticidad de los polímeros de partida. Es decir, integrando las bandas comprendidas entre 57,3 y 57,8 ppm para las triadas isotácticas, entre 58,2-58,8 ppm para las heterotácticas, 59,0-59,8 ppm para las sindiotácticas y 59,9-60,8 ppm para las nuevas triadas centradas en tiofenolato.

Para determinar la precisión de las medidas realizadas hemos calculado la correlación entre el contenido de unidades modificadas obtenido analíticamente mediante espectroscopia UV y el contenido de triadas centradas en el grupo tiofenolato mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C . Los resultados obtenidos se ilustran en la *Figura 8*, donde se observa que todas las muestras se ajustan a una recta de pendiente unidad, lo que demuestra la bondad del método utilizado.

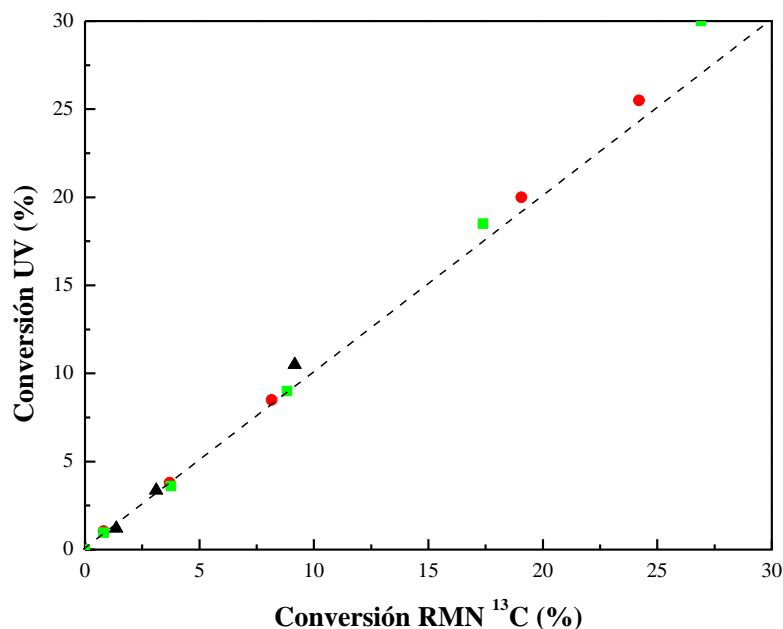


Figura 8. Correlación entre la conversión obtenida por RMN de ^{13}C (triadas centradas en TFNa) y por UV: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z, para la reacción de modificación con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

1.4 FUNDAMENTOS CONFIGURACIONALES Y CONFORMACIONALES DEL MECANISMO DE SUSTITUCIÓN

Como se ha comentado en la Introducción, la reacción de sustitución nucleófila del PVC en ciclohexanona tiene lugar exclusivamente por las partes iso y heterotácticas de la cadena, la importancia de este carácter estereoespecífico de la reacción radica en el control de la microestructura del polímero y su aplicación a procesos de interés tecnológico, la preparación de polímeros modelo y el estudio de la relación microestructura-propiedades.

La finalidad de este apartado es por tanto analizar la estereoespecificidad de la reacción y los mecanismos implicados en ella mediante los espectros de RMN de ^{13}C obtenidos para cada uno de los polímeros modificados. En la evolución de los espectros de RMN de ^{13}C con el grado de modificación (*Figura 7*) se observa como las bandas sindiotácticas aumentan en intensidad en detrimento de las hetero y las isotácticas, y que la disminución de las triadas isotácticas es más importante que la de las heterotácticas. La comprobación cuantitativa de estas evoluciones se realiza fácilmente integrando las señales obtenidas para cada triada (iso, sindio y heterotácticas, así como las centradas en tiofenolato) (*Figuras 1 y 7*), lo que permite obtener los resultados que dan lugar a la representación de la *Figura 9*.

Estos resultados sugieren que la inversión de configuración resultante de la sustitución nucleófila no sólo hace desaparecer una triada de PVC sustituyéndola por una centrada en tiofenolato, sino que la tacticidad de las triadas adyacentes a la modificada también se ven alteradas, dando lugar a una nueva tacticidad a lo largo de la cadena del polímero, lo que explicaría el aumento de triadas sindiotácticas en el PVC con la modificación. Por otra parte vemos también que las triadas isotácticas son más reactivas desde el inicio de la reacción de sustitución, lo que indica que algunos átomos de carbono son más reactivos.

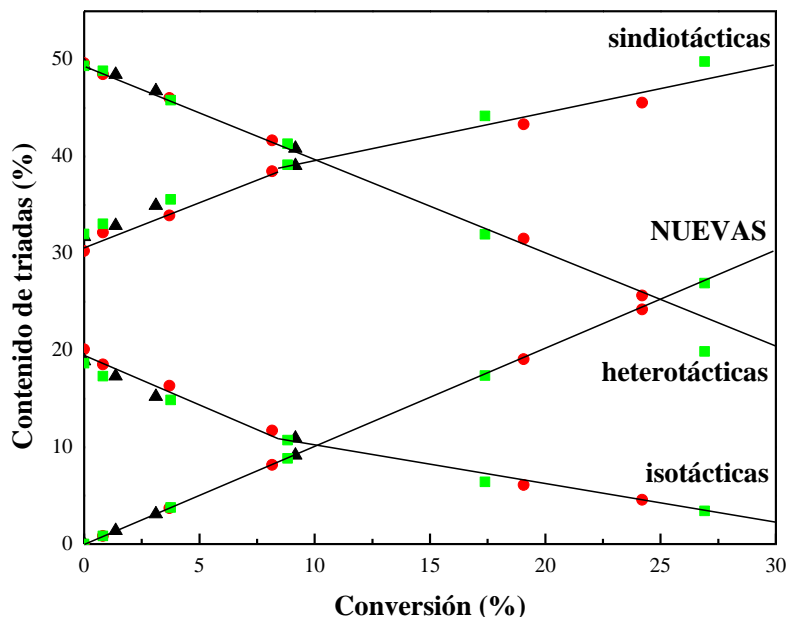


Figura 9. Variación del contenido relativo en triadas iso, hetero, sindiotácticas y centradas en tiofenolato (nuevas) con el grado de modificación: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z, para la reacción con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

Durante la primera etapa de la reacción cada acto de sustitución implica la desaparición de una triada isotáctica y una heterotáctica, al tiempo que se forma una sindiotáctica y una centrada en tiofenolato. A mayores conversiones, se producen sustituciones que no producen cambio alguno en el contenido de triadas iso y sindiotácticas, aunque si conllevan la eliminación de triadas heterotácticas, como se constata por la diferente pendiente de las rectas (*Figura 9*). Por tanto, se puede confirmar que la desaparición de una triada iso o heterotáctica, a través de la sustitución directa de su átomo de cloro central provoca cambios concomitantes en el contenido global de triadas como consecuencia del cambio configuracional que sufren las triadas adyacentes a la que, debido al ataque nucleófilo (S_N^2), invierte su configuración.

Por otra parte, si representamos la desaparición de las triadas isotácticas frente al grado de conversión (*Figura 10*) observamos tres etapas bien diferenciadas. La primera confirma la existencia de una fracción de triadas isotácticas con tan alta reactividad que son las únicas en reaccionar hasta su completa desaparición. La disminución de las pendientes en las etapas sucesivas indica como decrece la reactividad del resto de triadas reactivas.

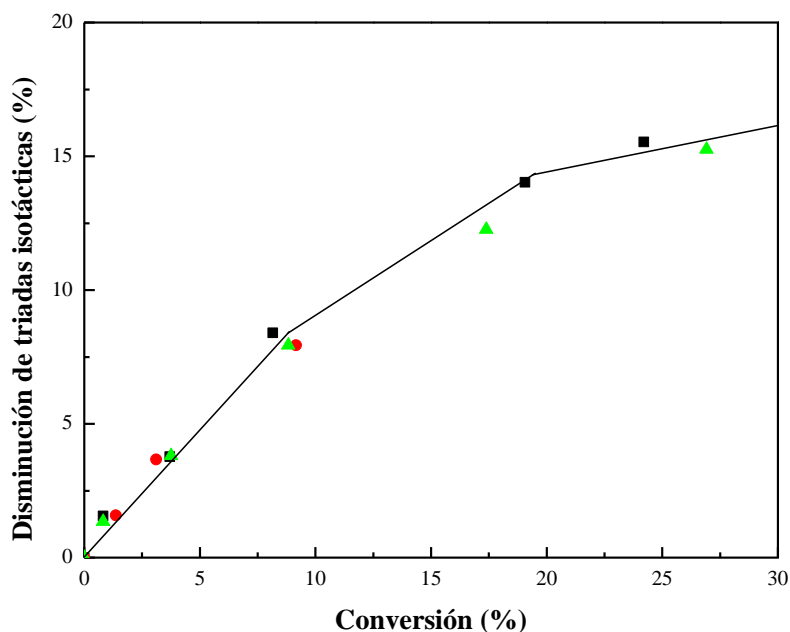


Figura 10. Disminución del contenido en triadas isotácticas con el grado de sustitución: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z, para la reacción del polímero con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

En cambio, la desaparición de las triadas heterotácticas tiene lugar de un modo constante durante todo el proceso.

Representando conjuntamente la evolución de las triadas iso y heterotácticas (Figura 12) se observa como en la primera etapa la desaparición de los dos tipos es similar, mientras que en las etapas posteriores disminuye la velocidad de desaparición de las triadas isotácticas, mientras que las heterotácticas siguen desapareciendo de la misma forma que al inicio de la reacción.

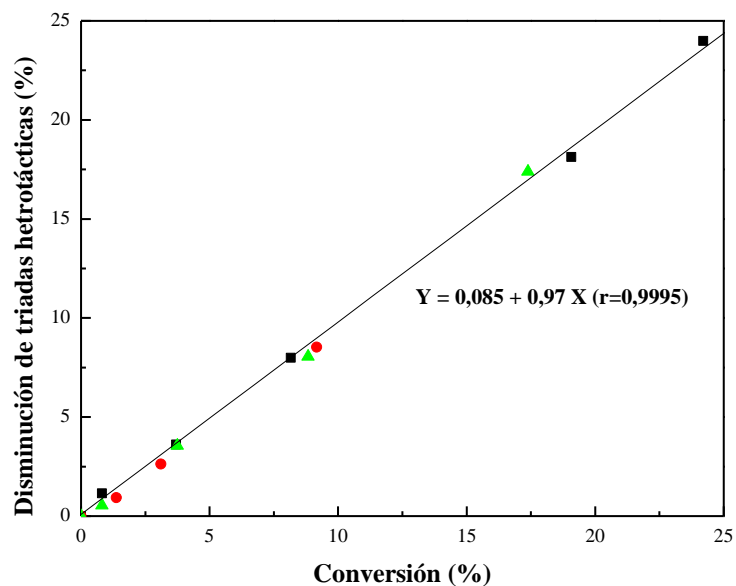


Figura 11. Disminución del contenido en triadas heterotáticas con el grado de sustitución: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z, para la reacción del polímero con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

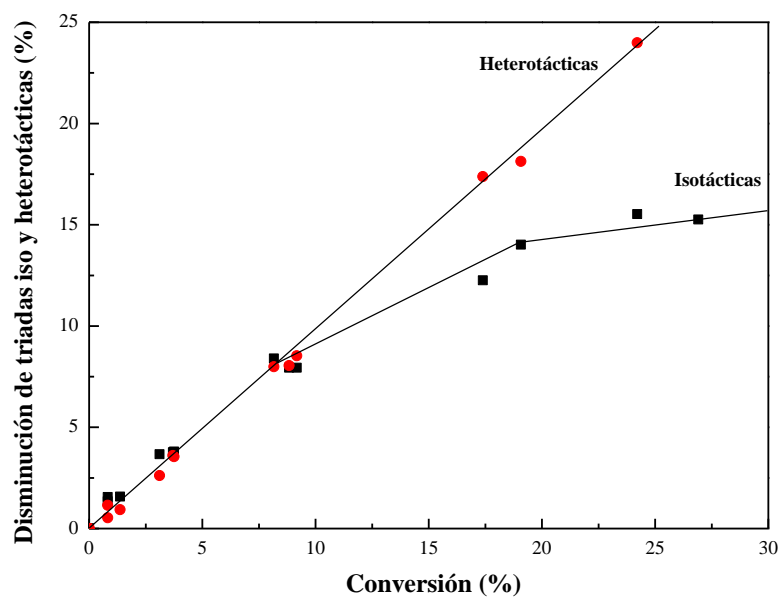


Figura 12. Disminución del contenido en triadas con el grado de sustitución: (●) heterotáticas; (■) isotáticas, para la reacción del polímero con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

En la *Tabla 3* se observa que la relación P_r/P_m (donde P_r es el contenido en diadas r y P_m es el contenido de diadas m) aumenta con el grado de conversión, es decir, que las diadas m son más reactivas que las r . Esto está en consonancia con el descenso de la reactividad de las triadas isotácticas, que se debe a la progresiva disminución de la relación del contenido isotáctico/heterotáctico como resultado de la sustitución preferente a través de las triadas isotácticas.

Tabla 3. Variación de la relación entre diadas r (P_r) y diadas m (P_m) con el grado de sustitución.

Muestra	Conversión (%)	P_r	P_m	P_r/P_m
Polímero X	0	55,08	44,93	1,23
	0,8	56,41	42,79	1,32
	3,7	56,94	39,35	1,45
	8,2	56,31	32,53	1,82
	19,1	59,06	21,84	2,70
	24,2	58,39	17,40	3,36
Polímero Y	0	56,41	43,58	1,29
	1,4	57,10	41,54	1,38
	3,1	58,31	38,60	1,51
	9,2	59,48	31,33	1,90
Polímero Z	0	56,67	43,34	1,31
	0,8	57,47	41,73	1,38
	3,8	58,48	37,77	1,55
	8,8	59,80	31,38	1,91
	17,4	60,19	22,39	2,69
	26,9	59,75	13,34	4,48

Por otra parte, de los resultados en la evolución del contenido de triadas con el grado de sustitución se puede deducir que la disminución de las triadas heterotácticas ocurre a través de dos procesos competitivos, pero no simultáneos. Uno es consistente con la desaparición de las triadas isotácticas que a su vez conlleva la formación de triadas sindiotácticas. Y el otro parece que únicamente afecta a la propia configuración heterotáctica. No obstante, ambos implican la desaparición de una triada heterotáctica por sustitución, como lo muestra la línea recta en su evolución.

De entre todas las posibles conformaciones de la triada isotáctica **mm**, la conformación GTTG⁻ que sólo puede darse en las pentadas **m[mmr]**, es decir, al final de una secuencia isotáctica, es la única reactiva.^{45,46,104} Su reactividad es superior a la de las restantes conformaciones, al presentar una situación favorable para el ataque nucleófilo.⁶¹ En efecto, si se consideran las conformaciones de las otras triadas, tan solo la heterotáctica TTTG satisface las condiciones para una sustitución S_N², aunque en este caso está más restringida,⁴⁸ al presentar un átomo de cloro vecino en la diada sindiotáctica no lo suficientemente alejado del punto de ataque,⁴⁸ de modo que su reactividad será inferior. En cambio, las triadas isotácticas en su conformación TGTG no pueden reaccionar debido a la existencia de un grupo CHCl en posición axial con respecto al punto de ataque nucleófilo. Impedimentos similares se observan en las conformaciones de triadas sindiotácticas (TTTT) y heterotácticas (TGTT).

Un aspecto a tener en cuenta, es que todas las triadas reactivas presentan la diada isotáctica TT (*Figura 13*), condición indispensable para que se dé la reacción de sustitución. La inexistencia de esta diada en las triadas isotácticas **mm** cuando adoptan la conformación GTGT explica su falta de reactividad. Esto es debido a que en la diada isotáctica TT uno de los átomos de cloro presenta un átomo de H en posición trans en cada lado, en lugar de un carbono, facilitando la reacción de tipo S_N².

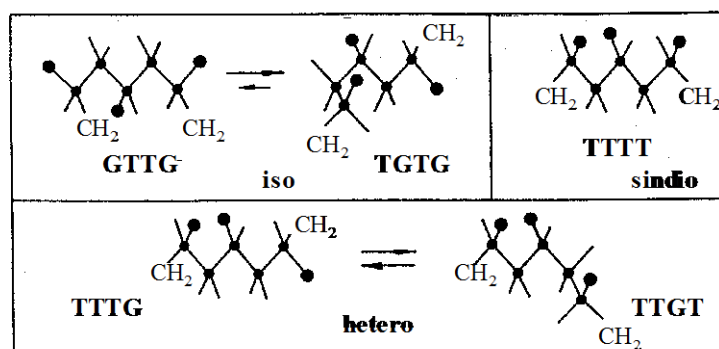
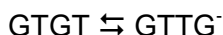


Figura 13. Conformaciones posibles de las triadas en PVC.

Volviendo de nuevo a las *Figuras 7 y 9* vemos que la disminución del contenido en triadas isotácticas es concomitante con el aumento de triadas centradas en tiofenolato hasta conversiones del orden del 7%.⁴⁷ Pero la conformación GTTG⁻ de las triadas isotácticas, extremadamente reactiva en comparación con la otra conformación reactiva,

la heterotáctica TTTG, es muy escasa en el PVC, ya que la probabilidad de que se forme durante la polimerización es muy pequeña, y por tanto es muy poco frecuente en el polímero, apenas un 1% sobre el total de conformaciones, disminuyendo drásticamente su porcentaje con el contenido isotáctico del polímero. La conformación más estable de la triada isotáctica es la GTGT (o TGTG). Por tanto, la reactividad inicial (hasta el 7%) de las triadas isotácticas pasa por la aparición de conformaciones GTTG⁻ durante la modificación. Esto se produce cuando la conformación GTGT, que no es reactiva debido a los impedimentos estéricos mencionados, sufre el siguiente cambio conformacional:



donde el equilibrio se desplaza hacia la derecha a medida que se agota la conformación GTTG⁻, altamente inestable y por tanto altamente reactiva. De modo que es posible disponer de esta conformación al menos mientras existan secuencias isotácticas mayores o iguales a una triada de longitud.⁴⁶ Este cambio conformacional es indispensable para que la reacción ocurra preferentemente a través de *mmr*,^{6,45} tal y como se observa experimentalmente. En las conformaciones de las triadas heterotácticas ocurre algo similar, formándose la configuración reactiva GTTT en el equilibrio TTTG \rightleftharpoons TTGT.

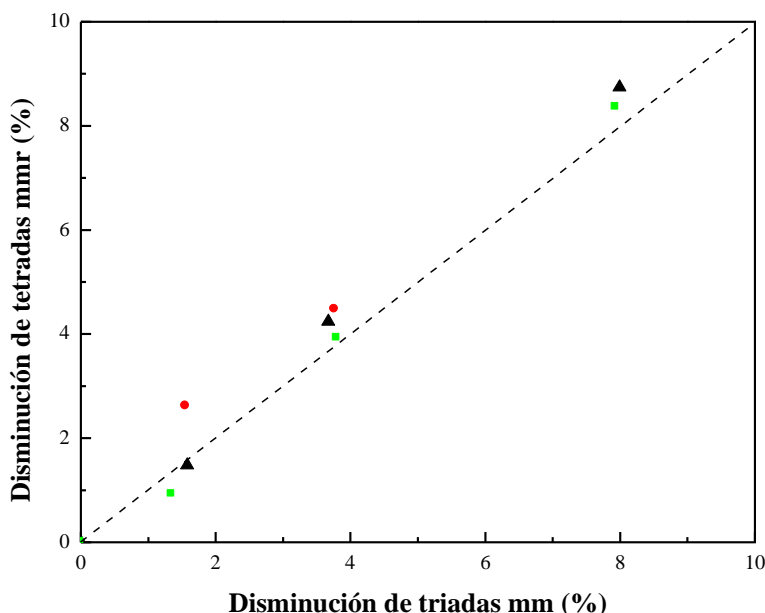


Figura 14. Correlación entre la disminución de tetradas *mmr* y la disminución de triadas *mm*: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z, para la reacción del polímero con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

La alta resolución de los espectros de RMN de ^{13}C permite medir con precisión el contenido de pentadas ***rmmr*** y ***m[mmr]***, y por tanto de la tetrada ***mmr***.⁵ Como se puede observar en la *Figura 14*, la pérdida de tetradas ***mmr*** frente a la pérdida de triadas isotácticas ***mm*** se ajusta a una recta de pendiente unidad, salvo una ligera desviación que podría deberse al hecho de que alguna sustitución se produzca por la triada ***mr***, en lugar de por la triada ***mm***. Por lo tanto, todas las triadas isotácticas reactivas pertenecen a la tetrada ***mmr***, localizada al final de secuencias isotácticas, independientemente de su longitud, incluso puede tratarse de la última triada de una secuencia isotáctica cuya longitud se vea reducida a una sola triada (pentada ***r[mmr]***).

Una observación más minuciosa de las triadas isotácticas, a nivel de pentadas y heptadas (*Figura 15*) nos permite constatar que tanto las pentadas ***m[mmr]*** como las ***rmmr*** disminuyen con la sustitución, y que la heptada ***mmmmrx*** ($x = r$ o m) decrece más rápidamente y desde el inicio de la reacción. Así se demuestra que los átomos de cloro reactivos están localizados en el átomo de carbono central de triadas ***mm*** en secuencias ***...mmr...***. Secuencias que pueden adoptar dos conformaciones bien diferenciadas: ***...GTTGTT...*** y ***...GTGTTT...*** que contienen respectivamente las triadas reactivas ***GTTG*** y ***GTTT***.⁴⁵

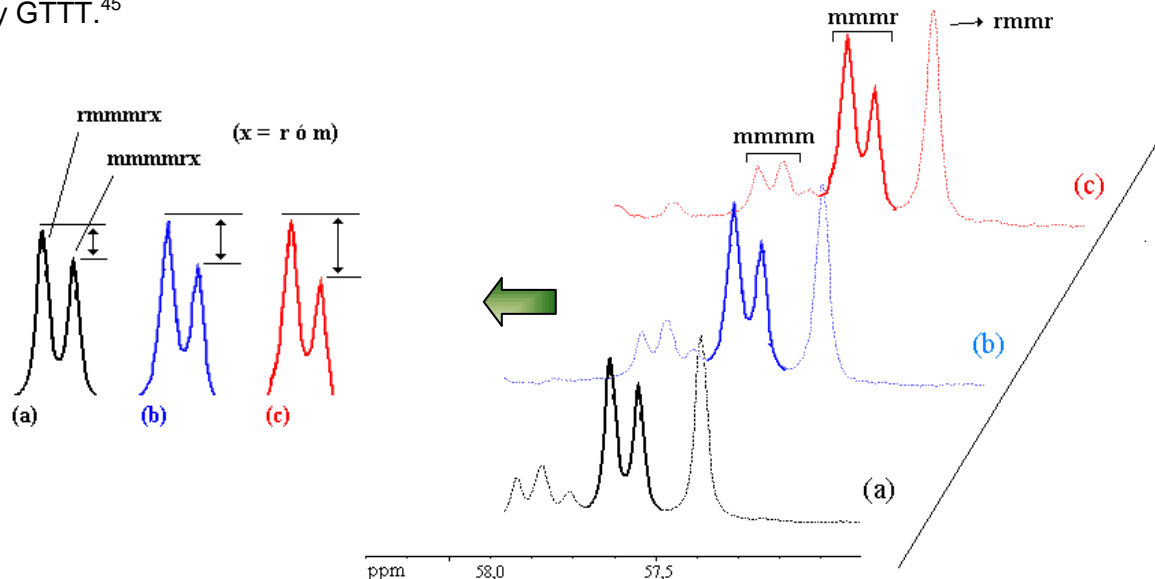


Figura 15. Evolución de las pentadas ***mmmm***, ***mmmr***, y ***rmmr***, y de las heptadas ***rmmmr*** y ***mmmmr*** ($x = r$ o m) con el grado de sustitución en PVC (polímero Y): (a) 0%; (b) 1,4%; (c) 3,1%, para la reacción del polímero con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

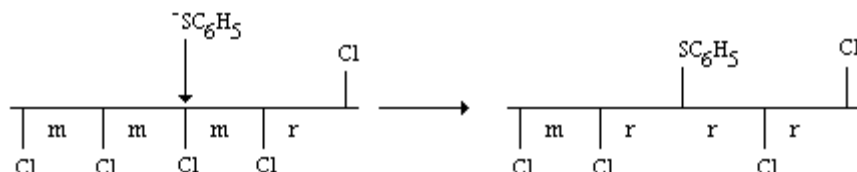
Otro aspecto a considerar es que la reactividad de *...mmr...* depende enormemente de la longitud de la secuencia isotáctica en su lado izquierdo, ya que a partir de los espectros (*Figura 15*) se ha podido determinar que la intensidad de las bandas decrece con la conversión en el siguiente orden:

$$m[mmr]_x (x = r \text{ o } m) > r[mmmr]_x (x = r \text{ o } m) > [rmmr]$$

Por su parte, las triadas heterotáticas *mr* existen en las pentadas *mmrm*, *mmrr*, *rmrm* y *rmrr*. Las dos primeras contienen *mmr* y por tanto reaccionarán preferentemente a través de la triada isotáctica. Teniendo en cuenta que los polímeros son bernoullianos (*Tabla 2*), la pentada *rmrm* es muy escasa, por lo tanto la mayoría de las triadas *mr* reactivas pertenecerán a la pentada *rmrr*, final de secuencias sindiotáticas, independientemente de su longitud. En consecuencia las pentadas *m[mmr]* y *rmrr* son las estructuras reactivas del polímero.

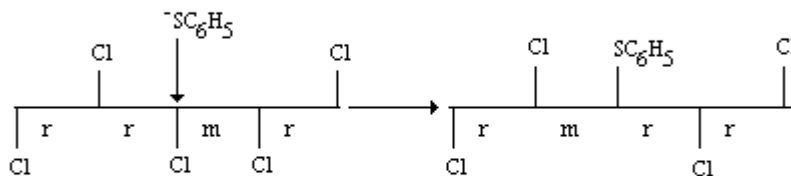
De acuerdo con la inversión de configuración que se produce como consecuencia de una reacción de tipo S_N^2 es de esperar el siguiente cambio en la configuración local:

Mecanismo 1



donde desaparecen simultáneamente una triada isotáctica y una heterotáctica, formándose una triada centrada en tiofenolato y una co-sindiotáctica respectivamente. Esto provoca el ensanchamiento de las señales 1, 2 y 3 en la banda sindiotáctica (*Figura 1*).⁵⁰

Por otra parte, el cambio configuracional que se espera para la pentada heterotáctica *rmrm* es:

Mecanismo 2

con la desaparición de una triada heterotáctica. Nuevamente estos cambios provocan el ensanchamiento de la banda heterotáctica de RMN- ^{13}C debido a efectos *y gauche* (*Figura 1*).¹⁰⁵

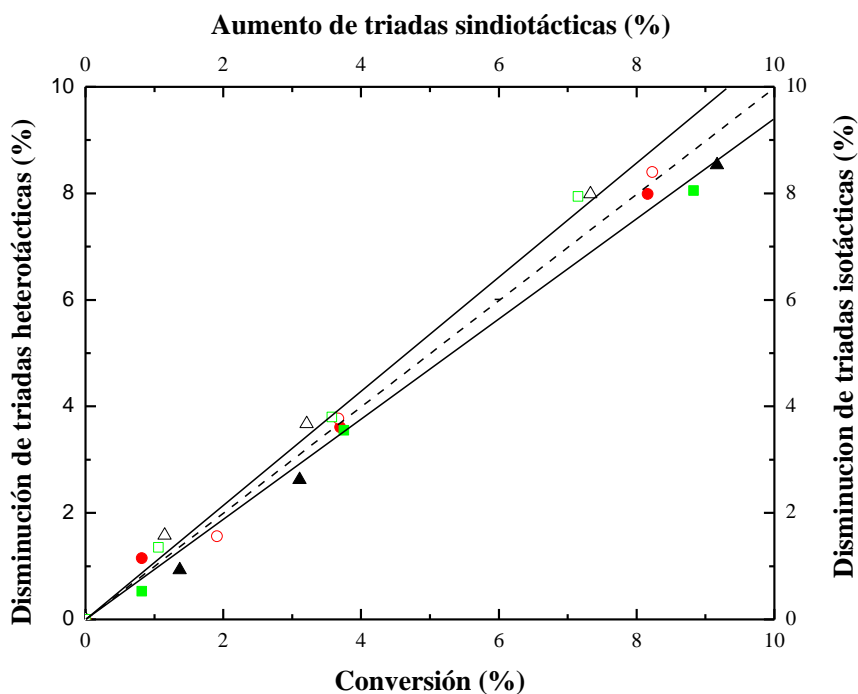


Figura 16. Disminución de triadas heterotáticas frente a la conversión (símbolos rellenos) y disminución de triadas isotáticas frente al aumento de triadas sindiotáticas (símbolos vacíos) en muestras de PVC modificado con TFNa en disolución de CH a 25 °C: (●) polímero X; (▲) polímero Y; (■) polímero Z.

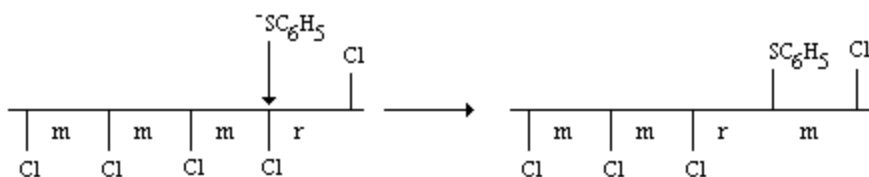
Estos mecanismos permiten explicar los resultados experimentales hasta ahora expuestos. Pero si tan solo operaran estos dos mecanismos, no se produciría la

desaparición de triadas isotácticas sin la correspondiente formación de triadas sindiotácticas (desvío del *Mecanismo 1*), ni la evolución de la sustitución sin la correspondiente pérdida de triadas heterotácticas (desvío del *Mecanismo 2*), como realmente ocurre (*Figura 16*). Por lo tanto, aunque el *Mecanismo 1* sea el predominante, hay una pequeña fracción de pentadas ***m[mmr]*** que reacciona de otro modo. Igualmente ocurre con las pentadas ***rmrr***, en las que hay una pequeña fracción que no reacciona a través del *Mecanismo 2*.

Por tanto, en ambos casos las desviaciones de los *Mecanismos 1* y *2* son del mismo orden y de signo opuesto, lo que sugiere que estas anomalías pueden deberse al mismo suceso.

De las dos estructuras reactivas a considerar, las pentadas ***m[mmr]*** y ***rmrr***, tan solo la primera presenta dos puntos reactivos, es decir, el grupo CHCl central de la triada ***mm*** y de la triada ***mr***. En consecuencia, incluso aunque la triada ***mm*** es mucho más sensible a la reacción de sustitución hay que asumir que algunas de las reacciones ocurren por la triada ***mr***. Esta reacción competitiva implica el siguiente cambio configuracional:

Mecanismo 3



donde una triada ***mm*** desaparece sin la formación de una triada sindiotáctica (*Mecanismo 1*) o la desaparición de una heterotáctica (*Mecanismo 2*). Este mecanismo refleja los comportamientos experimentales anteriormente descritos. Lo que además concuerda con la ligera desviación de la recta de pendiente unidad en la representación de la disminución de las tetradas ***mmr*** frente a la de las triadas ***mm*** (*Figura 14*).

En resumen, una vez analizada la evolución de la microestructura a nivel de triadas iso, hetero y sindiotácticas, y cuando es factible, pentadas y heptadas, con la conversión, se puede correlacionar la misma con el estudio de los aspectos cinéticos de la

reacción de sustitución expuestos. Así se puede atribuir a la etapa rápida de la cinética la reacción de las triadas GTTG⁻ y a la etapa lenta la de las triadas heterotácticas TTTG o TTG⁻T junto con las isotácticas TGTG, las cuales reaccionan como consecuencia de la formación de la diada reactiva TT, como ya se ha indicado anteriormente, y una vez que la presencia de las triadas más reactivas escasea.⁴⁶

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Morawetz, Chemical Reactions of Polymers, ACS Symp. Ser., 364, Ed. J. L. Kinstle, Washington, 1988, p. 317.
2. E. Marechal, Chemical Modification of Synthetic Polymers, Comprehensive Polym. Sci., Vol. 6, Polymer Reactions, Pergamon Press, 1989, p. 1.
3. M. Lazar, T. Bleha, J. Rychly, Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers, Alfa and Publishers of Technical and Economic Literatures, Czechoslovakia, 1989.
4. M. Okawara, I. Ochian, Modification of Polymers, Ed. C. E. Carraher and M. Tsuda, ACS Symp. Ser., 121, Amer. Chem. Soc., 1980, p. 41.
5. A. E. Tonelli, NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: the Conformational Connection, VCH Publishers, New York, 1989, p. 139.
6. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, Macromol. Rapid. Commun., 1994, 15, 189.
7. C. McBurney, Rohm and Haas Co., US Patent 2591573, 1952.
8. A. R. Pitochelli, Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects, Rohm and Haas, Philadelphia.
9. N. A. Platé, O. V. Noah, Adv. Polym. Sci., 1979, 31, 133.
10. N. A. Platé, Pure Appl. Chem., 1976, 46, 49.
11. E. A. Boucher, Prog. Polym. Sci., 1978, 6, 63.
12. E. Klesper, A. Johsen, W. Grousni, Makromol. Chem., 1972, 160, 167.
13. J. C. Galin, Modification of Polymers, ACS Symp. Series, 1980, 212, 119.
14. S. Matsuzawa, K. Yamaura, T. Tanigami, T. Samura, M. Nokata, Polym. Comm., 1987, 28, 105.
15. H. Ochiai, S. Shimizu, I. Murakami, Polymer, 1981, 22, 1456.
16. J. M. Conner, V. C. Bulgrin, J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 1953.
17. H. Morawetz, P. E. Zimmering, J. Phys. Chem., 1964, 58, 753.
18. G. Smets, W. Van Humbeek, J. Polym. Sci., 1963, 1, 1227.
19. K. Fujii, J. Ukida, M. Matsumoto, Makromol. Chem., 1963, 65, 86.
20. I. Sakurada, Pure Appl. Chem., 1968, 16, 263.
21. A. B. Robertson, H. J. Harwood, ACS Polym. Preprints, 1971, 12(1), 620.
22. J. Semen, J. B. Lando, Macromolecules, 1969, 2, 570.
23. T. Suzuki, Pure Appl. Chem., 1977, 49, 539.

24. M. K. Naqui, J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem., 1987, C27, 559.
25. W. I. Bengough, M. Onozuka, Polymer, 1965, 6, 625.
26. M. Okawara, K. Morishita, E. Imoto, Kogyo Kagazu Zasshi, 1966, 69, 761.
27. T. Nakagawa, U. Taniguchi, M. Okawara, Kogyo Kagazu Zasshi, 1967, 70, 2382.
28. T. Nakagawa, M. Okawara, Kogyo Kagazu Zasshi, 1968, 71, 2076.
29. T. Nakagawa, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, J. Appl. Polym. Sci., 1971, 15, 747.
30. T. Nakagawa, T. Taniguchi, Y. Fujiwara, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 733.
31. T. Nakagawa, N. Oishi, Y. Fujiwara, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 745.
32. T. Nakagawa, N. Oishi, Y. Fujiwara, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 753.
33. K. Hiratani, Y. Matsumoto, T. Nakagawa, J. Appl. Polym. Sci., 1978, 22, 1787.
34. Y. Nakamura, K. Morishita, M. Kaneda, Nippon Kagaku Kaishi, 1976, 1620.
35. M. Takeishi, M. Okawara, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1969, 7, 201.
36. M. Takeishi, M. Okawara, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1970, 8, 829.
37. K. Mori, Y. Nakamura, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1971, 9, 547.
38. K. Mori, Y. Nakamura, J. Polym. Chem. Ed., 1978, 16, 1981.
39. Y. Nakamura, K. Mori, J. Macromol. Sci. Chem., 1978, A12, 209.
40. J. Lewis, M. K. Naqui, G. S. Park, Macromol. Chem., Rapid Commun., 1980, 1, 119.
41. S. Marian, G. Levin, J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26, 3295.
42. C. Bonnans-Plaisanea, J. C. Gressier, G. Levesque, Macromol. Chem. Rapid. Commun., 1983, 4, 387.
43. G. Levin, Macromol. Chem. Rapid. Commun., 1984, 5, 513.
44. C. I. Simionescu, V. Bulacovschi, G. Stoica, I. I. Negulescu, Polym. Bull., 1988, 19, 59.
45. J. Millán, G. Martínez, M. L. Jimeno, Eur. Polym. J., 1991, 27(6), 483.
46. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J. M. Gómez-Elvira, Makromolek. Chem.-M. Symp., 1989, 29, 185.
47. J. Millán, Eleventh Annual International Conference Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Luzern.
48. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 1077.

49. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, A. Méndez, J. M. Gómez-Elvira, M. Gómez-Daza, *Makromolek. Chem., Macromolec. Symp.*, 1988, 20/21, 49.
50. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2387.
51. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1997, 33(9), 1473.
52. N. Guarrotxena, G. Martínez, *Polymer*, 1999, 40, 629.
53. J. Millán, N. Guarrotxena, G. Martínez, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2563.
54. N. Guarrotxena, *Polym. Prep.*, 2001, 42(29), 836.
55. J. Millán, N. Guarrotxena, C. García, G. Martínez, *Polymer*, 1999, 40, 1507.
56. M. Herrero, P. Tiemblo, J. Reyes-Labarta, C. Mijangos, H. Reinecke, *Polymer*, 2002, 43, 2631.
57. C. Mijangos, H. Reinecke, *Polym. Bull.*, 1996, 36, 13.
58. H. Reinecke, D. López, C. Mijangos, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 2199.
59. H. Reinecke, D. López, C. Mijangos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74, 1178.
60. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 23, 1077.
61. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1982, A17, 1192.
62. M. A. R. MEier, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 2003, 41, 2964.
63. G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 2004, 42, 1857.
64. M. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104, 2304.
65. G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 2004, 42, 6052.
66. K. Brerbrauer, C. Mijangos, E. Goiti, H. Reinecke, *Polym. Deg. & Stab.*, 2008, 93, 585.
67. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *Makromol. Chem.* 1986, 187, 2649.
68. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1735.
69. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1985, 13, 151.
70. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Acta Polym.*, 1999, 50, 180.
71. J. Millán, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, N. Guarrotxena, P. Tiemblo, *Polymer*, 1996, 37, 219.
72. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 1997, 38, 1857.
73. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 2000, 41, 3331.

74. N. Guarrotxena, P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 833.
75. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polymer*, 1998, 39, 3273.
76. N. Guarrotxena, J. Contreras, G. Martínez, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1998, 41, 355.
77. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 457.
78. N. Guarrotxena, J. J. del Val, J. Millán, *Polym. Bull.*, 2001, 47, 105.
79. N. Guarrotxena, A. Elícegui, J. J. del Val, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2004, 42, 2337.
80. P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1994, 32, 353.
81. N. Guarrotxena, F. Schue, A. Collet, J. Millán, *Polym. Int.*, 2003, 52, 420.
82. P. Tiemblo, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1995, 33, 1243.
83. G. Martínez, N. Guarrotxena, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1992, 28, 427.
84. N. Guarrotxena, Tesis Doctoral, Univ. Compl. Madrid, 1994.
85. C. Mijangos, G. Martínez, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1986, 22(5), 423.
86. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 1999, 40, 629.
87. N. Guarrotxena, M. de Frutos, J. Retes, *Macrom. Rapid. Commun.*, 2004, 25(23), 1968.
88. N. Guarrotxena, M. de Frutos, J. Retes, *Eur. Polym. J.*, 2005, 41(12), 2824.
89. G. Martínez, C. Mijangos, P. Terroba, J. Millán, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 1629.
90. C. Mijangos, G. Martínez, A. Méndez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 361.
91. J. Millán, 33rd IUPAC Int. Symp. On Macromolecules, Montreal (Canada), 1990.
92. C. Mijangos, G. Martínez, A. Michel, J. Millán, A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 1.
93. C. Mijangos, J. M. Gómez-Elvira, G. Martínez, J. Millán, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1989, 25, 209.
94. S. Boivin, P. Hémerly, S. Boileau, *ACS Polym. Preprints*, 1986, 27, 3.
95. S. Boivin, P. Hémerly, S. Boileau, *ACS Symposium Ser.*, 364, Ed. J. L. Benham, J. F. Kinstle, Washington, 1998, p. 37.

96. F. A. Bovey, Proceedings of the Int. Symp. On Macromolecules, Rio de Janeiro, Ed. E.B. Mano, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 169.
97. A. E. Tonelli, F. C. Schilling, Acc. Chem. Res., 1981, 14, 233.
98. K. F. Elgert, R. Kosfeld, W. E. Hull, Polym. Bull., 1981, 4, 281.
99. H. Germar, K. H. Hellwege, U. Johnsen, Makromol. Chem., 196, 60, 106.
100. S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. R. Berens, Polym. Lett., 1964, 2, 1009.
101. J. King, D. I. Bower, W. F. Maddams, H. K. Pyszora, Makromol. Chem., 1983, 184, 879.
102. F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, Academic Press, New York, 1972, Cap. 3-8.
103. J. Speváček, M. Suchopárek, S. Al-Alawai, Polymer, 1995, 36, 4215.
104. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, Eur. Polym. J., 1993, 29, 685.
105. N. Guarrotxena, N. Vella, G. Martínez, J. Millán, Macromol. Chem. Phys., 1996, 197, 1301.

CAPÍTULO 2

CORRELACIÓN MICROESTRUCTURA-PROPIEDADES. ENVEJECIMIENTO FÍSICO (DSC)

2.1 INTRODUCCIÓN

El envejecimiento físico es un proceso que ocurre en todos los materiales en estado vítreo, siendo en los polímeros de gran importancia práctica, dado que altera las propiedades que dependen de la temperatura, y que cambian drásticamente en la transición vítrea, como son las propiedades mecánicas¹ o las de transporte,² sin la acción de ningún otro elemento externo.

El término envejecimiento físico, tal y como se aplica en polímeros, abarca un amplio rango de comportamientos, todos ellos ligados por un mismo fenómeno, el cambio observado en una propiedad del polímero en función del tiempo de almacenamiento a una temperatura constante, sin ningún tipo de tensión y bajo la influencia de ningún factor externo. La observación de este fenómeno se realiza mediante el estudio de diferentes comportamientos, tanto a nivel macroestructural, entre los que se incluye: el volumen específico, la entalpía, respuestas dieléctricas y mecánicas; como a nivel microestructural, que se pueden seguir mediante técnicas de espectroscopia y de dispersión de la luz. Todas estas propiedades exhiben el comportamiento que se ha denominado envejecimiento. El término físico se incluye para diferenciar estos fenómenos de los envejecimientos químicos o biológicos. El envejecimiento físico, a diferencia de los otros, implica cambios reversibles en las propiedades, sin cambios irreversibles en la estructura química o física del material.³

Macroscópicamente el envejecimiento implica una mayor fragilidad del material como consecuencia de la disminución del volumen o del aumento de la densidad. Igualmente la alteración de propiedades con el tiempo puede dar lugar a una limitación de las prestaciones y de duración de su vida útil.

Según algunos autores, como Struik¹ este proceso ocurre entre la transición vítrea y la relajación β , aunque Lee⁴ afirma que continúa a temperaturas inferiores a la de la relajación β . En cualquier caso, a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) los polímeros se encuentran en un estado de no equilibrio,⁵ y los valores de entalpía, entropía y volumen libre son mayores a los correspondientes en el equilibrio, por ello evolucionan con el tiempo a sus valores de equilibrio, si lo permite una cierta

movilidad molecular que existe en las condiciones normales de utilización de los polímeros. Esta tendencia hacia el equilibrio es lo que da lugar al envejecimiento físico.³

De esto no se debe concluir que el envejecimiento físico se dé únicamente en polímeros amorfos ni que sólo se debe a cambios de temperatura. La clave reside en el hecho de que si el polímero está aislado del ambiente externo, entonces la fuerza conductora para los cambios en las propiedades se debe a un estado de no equilibrio del material, y los requerimientos termodinámicos para que este material se acerque al equilibrio.

Si se enfría un polímero hasta una temperatura por debajo de su T_g este pasa de un estado en el que es un líquido viscoso a un estado en el que es un sólido amorfo, el polímero adquiere un estado vítreo, es decir, se endurece sin que ocurra cambio alguno en su orden estructural (dependiendo de la velocidad del proceso) donde los movimientos moleculares disminuyen de un modo considerable, produciéndose variaciones en numerosas propiedades del material: volumen específico, entalpía, entropía, permitividad, constante dieléctrica, coeficiente de expansión, calor específico,⁶⁻⁸ haciéndose el material más denso, duro y quebradizo.

La transición vítrea está relacionada con los movimientos de segmentos del polímero. Conforme disminuye la temperatura el material evoluciona disminuyendo su volumen libre, los segmentos de cadena tienen cada vez más dificultad para rotar. Por debajo de la T_g la movilidad está muy restringida.⁵ En este estado el material adquiere una rigidez que aunque no impide la vibración molecular si restringe considerablemente los movimientos de las cadenas que tienen tendencia a cambiar de posición y alcanzar una situación de equilibrio. Estos sólidos amorfos se considera que tienen la organización molecular de un líquido con rangos cortos de orden localizados de unos pocos nanómetros de longitud, pero sin orden tridimensional.¹ Estos sólidos amorfos deben por tanto considerarse como líquidos sub-enfriados solidificados, cuyo volumen, entalpía y entropía son mayores de lo que serían si estuvieran en estado de equilibrio. Es decir, el material presenta en exceso algunas de sus propiedades termodinámicas, y por tanto habrá una fuerza conductora hacia el equilibrio de estas. Así a temperatura constante, con el tiempo, el envejecimiento físico se manifestará como una reducción (por norma general) del volumen y de la entalpía, que continuará hasta llegar a un nuevo estado de

equilibrio a la temperatura de envejecimiento. Parece por tanto clara la existencia de una relación directa entre el envejecimiento físico y ciertas propiedades de estos materiales basadas en su evolución hacia el equilibrio.⁹

Estos procesos de relajación que intentan restablecer el equilibrio son lentos y mientras se producen cambian ciertas propiedades del material. La escala de tiempos para llegar al equilibrio es enorme a medida que la temperatura de envejecimiento es menor, y por tanto el estudio del estado de equilibrio en estos casos sólo puede determinarse por extrapolación de los valores obtenidos a mayores temperaturas. Esto indica que los polímeros envejecidos a distintas temperaturas son diferentes no solo en el contenido de algunas propiedades, sino también en aspectos relativos a la organización molecular del vidrio.¹⁰

Para comprender estos procesos de relajación estructural o envejecimiento físico¹ y poder distinguirlos del envejecimiento químico (degradación térmica, foto-oxidación,...) es necesario considerar los mecanismos que fomentan la formación vítrea¹¹ en el material, determinando su evolución futura. El mismo proceso se puede observar variando la presión (P_g) pero es mucho más complejo.¹²⁻¹⁷

El estado termodinámico de no equilibrio del estado vítreo fue reconocido hace más de 50 años,¹⁸ cuando se propuso que enfriando un líquido en equilibrio por debajo de su T_g este vitrificaba al reorganizarse las moléculas para acomodarse a la nueva temperatura.

Desde el punto de vista termodinámico, existen diferentes tipos de transiciones, como la fusión y la cristalización, conocidas como transiciones de primer orden, que se caracterizan por disponer de una energía libre de Gibbs ($G = U + PV - TS$), que es una función continua, al tiempo que su primera derivada es discontinua. Existen otras transformaciones de segundo orden caracterizadas por una continuidad de G y su primera derivada con respecto a las variables de estado, mientras que presenta una discontinuidad en su segunda derivada. La transición vítrea presenta un aspecto de transición de segundo orden, pero no cumple algunas de sus características propias, dada su dependencia tanto temporal como de otros parámetros, siendo un fenómeno cinético que depende de la velocidad de enfriamiento, y por tanto, será necesario añadir

parámetros de orden interno. Esto es extensivo al fenómeno de envejecimiento físico. Por tanto, los polímeros amorfos por debajo de su T_g están en un estado de no equilibrio que no puede quedar descrito únicamente por la presión y la temperatura, sino que debe ser descrito por parámetros termodinámicos, como la entalpía o el volumen.

Las teorías más sencillas suponen que sólo es necesario añadir un parámetro de orden interno más, que esté relacionado con el volumen libre del sistema.^{1,5,19} Utilizando de forma simple el concepto de volumen libre, estas teorías pueden explicar cualitativamente muchos aspectos del proceso de envejecimiento físico, pero no todos.

El concepto de volumen libre se originó para describir la variación de la viscosidad de los líquidos por encima de la T_g .²⁰⁻²² Más adelante se sugirió que la movilidad molecular requería un cierto volumen crítico.^{23,24}

En 1950 Fox y Flory²⁵ introdujeron el concepto de volumen libre en sus teorías. De este modo el volumen se puede dividir en dos partes: volumen ocupado y volumen libre. Largos intervalos de tiempo pueden dar lugar a cambios estructurales de volumen debido a la relajación del material que ocasiona un aumento del empaquetamiento. El envejecimiento físico afecta a los polímeros, tanto amorfos como cristalinos, produciéndose una aproximación gradual del volumen libre del estado vítreo alcanzado a la temperatura de envejecimiento con el volumen que corresponde al equilibrio a esa temperatura.

La movilidad de las partículas en un sistema condensado depende principalmente del grado de empaquetamiento o del volumen libre, y por tanto disminuye a medida que aumenta el grado de empaquetamiento. Superado cierto grado de empaquetamiento la movilidad disminuirá hasta cero. La formulación más conocida de este principio es la de Doolittle,²⁶ desarrollada para explicar que la dependencia de la viscosidad de los líquidos con respecto a la temperatura no sigue la Ley de Arrhenius. Asimismo, Williams-Landel y Ferry²⁷ introdujeron el concepto de volumen libre para describir el comportamiento de los polímeros, donde pusieron de manifiesto, con la premisa de que el volumen libre aumenta de modo lineal con la temperatura, que la ecuación empírica de WLF, podía derivarse directamente de la de Doolittle.

Por otra parte, cuando el polímero es enfriado a partir de su estado en fundido, el volumen libre y la movilidad disminuyen simultáneamente. Puesto que el volumen libre está constituido por los huecos internos de la estructura del polímero y teniendo en cuenta que las moléculas se atraen unas a otras, la existencia de volumen libre representa un incremento de la energía interna (U) del sistema respecto al estado de volumen libre nulo. Además, el volumen libre existe porque va acompañado de un aumento de entropía (S). De hecho, el volumen libre tiene en la fusión justamente el valor al cual el incremento de U compensa el incremento de S por efecto de la temperatura. Una disminución de la temperatura reduce este último término y por tanto el volumen libre y la movilidad disminuirán simultáneamente.

Los cambios en el volumen libre van a determinar la movilidad molecular. Por debajo de cierta temperatura la movilidad se reduce hasta tal punto que casi deja de disminuir con la temperatura. El material pasa entonces por su transición vítrea, y un posterior enfriamiento hace que el volumen libre varíe ligeramente y con lentitud. Una segunda consecuencia es que a temperaturas por debajo de la T_g la movilidad y el volumen libre no pueden llegar a ser nulos en un tiempo finito. Una restricción en la movilidad precisa de una disminución de volumen libre, para lo que debe haber un cierto movimiento, por consiguiente sólo puede irse hacia el estado de movilidad cero de forma asintótica. Puesto que en esta fase el volumen libre es, pese a todo, mayor de lo que sería en el equilibrio, seguirá disminuyendo lentamente durante el envejecimiento, al igual que la movilidad, con las correspondientes alteraciones en todas aquellas propiedades del polímero vítreo que dependen de las mismas, es decir, en cualquier propiedad viscoelástica. Además, cuanto menor sea la temperatura de envejecimiento más lento será este proceso.

En 1963 Kovacs⁵ determinó las variaciones de volumen del poliacetato de vinilo en expansión y contracción en las proximidades de la T_g , y encontró que incluso muy cerca del equilibrio la velocidad de relajación de volumen tras un aumento brusco de temperatura (expansión isoterma) parecía depender del estado inicial del vidrio. Se constata por tanto la importancia de la historia térmica del polímero y de la memoria del material sobre los tratamientos térmicos (tiempos y temperaturas) que ha sufrido.

Para explicar estos resultados es necesario emplear teorías más complejas. Roe¹⁰ propuso dos parámetros de orden para describir correctamente el estado vítreo y el proceso de envejecimiento. Uno es la cantidad de volumen libre, y el otro un parámetro que describe los cambios de población de los distintos isómeros conformacionales de la cadena. Durante el envejecimiento físico, tanto la organización del empaquetamiento como la población conformacional evolucionan hacia el equilibrio. Ambos procesos dependen de la movilidad, por tanto responden a las variables externas de manera similar, aunque no necesariamente idéntica. Si se introduce más de un parámetro de orden no se tiene la certeza de que las velocidades de relajación de volumen y entalpía sean equivalentes, debido a que pueden responder a procesos moleculares diferentes.¹⁰ De hecho Petrie²⁸ observó que los tiempos de relajación de entalpía son mucho más largos que los que Kovacs⁵ obtuvo en el inicio del proceso de relajación de volumen, necesitando el poliestireno a 8 °C por debajo de su T_g más de 100 horas de tiempo de envejecimiento para que se relaje su entalpía, mientras que para alcanzar el equilibrio volumétrico únicamente necesitó 10 horas. Si una vez que el volumen ya ha alcanzado su estado de equilibrio, la entalpía continua relajándose, esto implica que existen movimientos moleculares que contribuyen a la entalpía, pero que no producirán variación alguna en el volumen.

En general los modelos propuestos introducen fundamentalmente dos elementos: un espectro de tiempos de relajación ancho y una dependencia de esos tiempos de relajación con la temperatura y estructura del material.

Kovacs²⁹⁻³¹ propuso un modelo multiparámetro con un espectro de tiempos de relajación compuesto fundamentalmente de dos partes: una cola de tiempos de relajación cortos, seguido de una región principal de tiempos más largos asociada a la mayor parte del volumen libre. Así se consigue reproducir bastante bien la contracción isoterma de volumen, sin embargo no se logra reproducir el comportamiento del vidrio durante la expansión isoterma. A su vez, Robertson³² relacionó el espectro de tiempos de relajación con la distribución de volumen libre, suponiendo que al enfriar por debajo de la T_g sólo los grados de libertad conformacionales se alejan del equilibrio, entonces es necesario conocer el estado conformacional para describir el estado del vidrio. La relajación del volumen libre depende de dos procesos: la reorganización conformacional y la variación del volumen libre del entorno. Este modelo tampoco reproduce el comportamiento del

material durante la expansión isoterma en las proximidades del equilibrio. En cambio, la teoría de Adam-Gibbs³³ sobre la relajación estructural tiene una base termodinámica. Supone la existencia de regiones independientes que se reorganizan cooperativamente. El tiempo de relajación dependerá entonces de la barrera de potencial que impide la reorganización, de la entropía configuracional más pequeña capaz de reorganizarse, de la temperatura y de la entropía configuracional del sistema. Por último, Ngai³⁴⁻³⁶ aplicó el modelo del acoplamiento al envejecimiento físico, explicando con éxito numerosos problemas relacionados con la dinámica de las relajaciones en sistemas complejos. Básicamente el modelo supone que la velocidad de relajación dependiente del tiempo es resultado de una velocidad de relajación “original” o “primitiva” que a tiempos largos se modifica por un factor dependiente del tiempo, debido al acoplamiento de la unidad que se mueve con el entorno complejo. La función de relajación que se obtiene en este modelo es la función de Kohlrausch (*Ecuación 1*), en la que el valor del parámetro n , parámetro de acoplamiento, varía entre 0 (si el sistema no está acoplado) y 1 (si se trata de un sistema totalmente acoplado). n depende de la estructura del vidrio y de la temperatura: aumenta al disminuir la temperatura y al aumentar el tiempo de envejecimiento.

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^{1-n}] \quad (\text{Ecuación 1})$$

Este modelo reproduce los resultados experimentales de Kovacs e introduce parámetros que permiten una generalización de sus ecuaciones, si bien el sentido físico de estos parámetros es ambiguo.

En los sistemas complejos, como es el caso de los vidrios poliméricos, no es fácil precisar el origen molecular de las relajaciones, y sin embargo, comprender estos procesos es conocer su fundamento a nivel molecular. En este sentido, los trabajos realizados por nuestro grupo siempre han estado enfocados al estudio a nivel molecular de los comportamientos físicos de los materiales, en particular el PVC, que pueden ser de gran utilidad a la hora de concretar los movimientos moleculares estérica y energéticamente posibles, así como las estructuras responsables de los cambios estructurales que se dan durante el envejecimiento físico. Los conocimientos sobre la modificación química del PVC nos permite disponer de polímeros-modelo de microestructura perfectamente determinada, y por consiguiente, abordar el estudio de la correlación entre la microestructura (en términos de contenido y frecuencia de

conformaciones locales derivadas de la tacticidad) y el proceso de envejecimiento físico, para posteriormente, extrapolar los resultados obtenidos y así explicar el comportamiento viscoelástico de los polímeros envejecidos, desde un punto de vista microestructural.

La determinación del grado de envejecimiento de un material puede hacerse directamente midiendo las funciones termodinámicas que cambian: el volumen,^{4,37} la entalpía,^{1,10,28} o bien midiendo las propiedades que dependen directamente de esas funciones termodinámicas, como relajaciones mecánicas¹ o dieléctricas, cuyos tiempos dependen de la disminución del volumen libre. En este trabajo nos hemos decantado por la determinación de la relajación de la entalpía, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La evolución de la entalpía hacia sus valores de equilibrio da lugar a una absorción de energía que se observa como un pico endotérmico que aparece en las proximidades de la T_g . La posición y la forma del pico van a depender de la temperatura a la que el material haya sido envejecido.

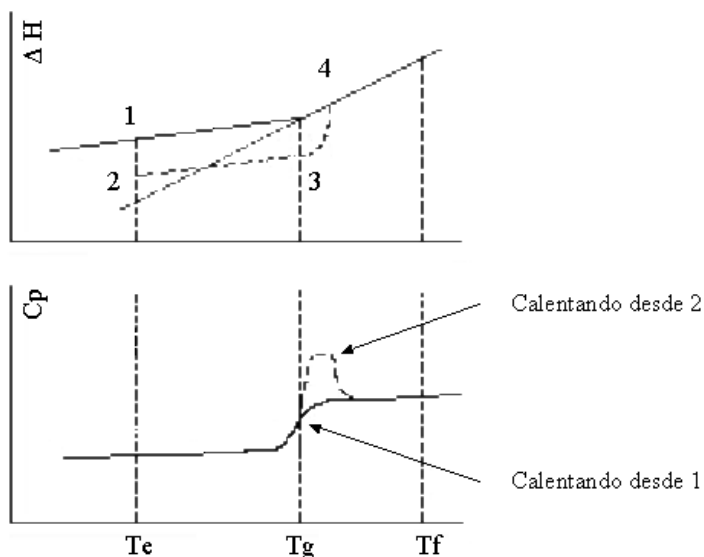


Figura 1. Esquema gráfico del proceso de envejecimiento en un polímero.

La entalpía de un polímero que se encuentra a una temperatura T_e (Figura 1) por debajo de su transición vítrea tras ser enfriado desde la temperatura T_f en la que está fundido, en el estado 1, es superior a la que le correspondería en el equilibrio, de modo que evoluciona, espontáneamente, decreciendo y aproximándose a su valor de equilibrio,

perdiendo energía hasta llegar al estado 2. El polímero ha envejecido (tramo 1-2). Si la muestra se calienta desde este punto hasta su fusión (tramo 2-4) su entalpía aumenta y se obtiene el correspondiente termograma representado por la línea de trazo discontinuo, donde se observa la aparición de un pico endotérmico superpuesto a la T_g debido a la energía adicional (tramo 3-4) que hay que suministrar al polímero para que las cadenas tengan la movilidad suficiente para alcanzar la configuración amorfa de equilibrio en el fundido, estado 4.³⁸ El termograma de trazo continuo, típico de una transición vítrea, se obtiene cuando se realiza un barrido desde el estado 1 sin tiempo de envejecimiento.

La cantidad de calor absorbida depende de la velocidad de calentamiento y de la entalpía del vidrio.³⁸ Cuanto mayor es la disminución de entalpía durante el envejecimiento, o mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es la absorción de calor en la región de la transición vítrea. Además este calor absorbido en el tramo 3-4 depende de los cambios de entalpía asociados con el aumento de la temperatura de transición vítrea que resulta del aumento de la relajación.²⁸ Asimismo, se observa que la T_g se desplaza a temperaturas ligeramente superiores a las del polímero sin envejecer, es decir, las cadenas empiezan a moverse a temperaturas superiores después del proceso de envejecimiento, debido a que la nueva estructura vítrea que resulta de este proceso muestra una mayor reticencia al movimiento, y por tanto requiere una mayor energía, que se disipa tras alcanzarse el estado de equilibrio del líquido.

Para grados de envejecimiento no muy elevados los cambios en la T_g del polímero, así como en el calor específico del vidrio no son apreciables. En este caso,³⁸ las endotermas correspondientes al polímero envejecido y sin envejecer se superponen (excepto en la región de la transición vítrea, *Figura 1*), y la absorción de energía correspondiente al vidrio envejecido es proporcional al área que delimitan las dos curvas. Esta absorción de calor proporciona, según demostraron Petrie²⁸ y Foltz,³⁹ una medida cuantitativa de la relajación de entalpía ocurrida durante el envejecimiento. A medida que la temperatura de envejecimiento disminuye, inicialmente se observa que el área del pico endotérmico aumenta, posteriormente permanece más o menos constante durante un intervalo de temperatura, y finalmente, a temperaturas muy bajas, disminuye. Esto se debe³⁹ a que, por una parte, cuanto más baja es la temperatura de envejecimiento mayor es la diferencia entre la entalpía del polímero y la correspondiente al equilibrio, por lo que

la tendencia a la reorganización del vidrio es mayor, siendo por otra parte, la movilidad de las cadenas menor a temperaturas bajas.

La posición del pico endotérmico se desplaza hacia temperaturas inferiores a la de la transición vítrea cuando la temperatura de envejecimiento es baja,^{10,40,41} lo que indica que los vidrios envejecidos a diferentes temperaturas no sólo difieren en el contenido de entalpía, sino también en la organización molecular.¹⁰ Lo mismo indican los resultados observados en la relajación de volumen.^{5,39}

Aunque el fenómeno reviste una gran importancia, no sólo a nivel científico, sino también a nivel tecnológico e industrial, debido a los drásticos cambios que provoca en numerosas propiedades, se trata de un problema que adolece de explicaciones satisfactorias. En efecto, a pesar de la amplia información sobre la fenomenología del proceso existente en la literatura³ y del gran esfuerzo dedicado a lo largo de los años a la comprensión de un problema tan complejo como es el envejecimiento físico,^{3,5,36} no es fácil precisar el origen molecular de los procesos de relajación implicados en el fenómeno, independientemente de su origen morfológico o estructural. Sin embargo, para comprender realmente estos procesos es necesario conocer su fundamento a nivel molecular, en particular los detalles de la reorganización molecular que tiene lugar durante el proceso hacia el estado de equilibrio, así como la identidad de las estructuras implicadas en el mismo. En este contexto de búsqueda de correlaciones entre aspectos microestructurales (moleculares) y propiedades de los materiales polímeros se centra precisamente el interés primordial de las líneas de investigación de este trabajo.

En trabajos anteriores se ha puesto de manifiesto el papel relevante de las configuraciones terminales de secuencias isotácticas **mmr** de al menos una heptada de longitud, y de las posibles conformaciones GTTGTT y GTGTTT que dicha estructura adopte, en la reactividad química⁴²⁻⁴⁹ y en las propiedades físicas que más dependen del volumen libre y de la movilidad local.⁵⁰⁻⁵⁹ La razón radica en el hecho de que la tetraada **mmr** implica una interrupción local del volumen libre o del grado de acoplamiento de movimiento rotacional local con las unidades vecinas en la cadena. Características físicas que disminuyen o aumentan en función del contenido en las conformaciones GTTGTT y GTGTTT, respectivamente.

En esta línea se ha demostrado que al disminuir el contenido en estructuras *mmr*, por sustitución estereoselectiva,⁶⁰ el envejecimiento físico experimenta un aumento claro, correlativo a la desaparición de las mismas. De acuerdo con los mecanismos estereoespecíficos de sustitución⁴²⁻⁴⁵ esto conlleva la desaparición de una tetrada *mmr* bajo la conformación GTTG⁻TT o GTGTTT que se transforma en una secuencia con conformación GTTTTT de muy baja movilidad de cadena y acoplamiento, en la que un cloro ha sido sustituido por un grupo tiofenolato. A pesar de esto, los resultados obtenidos, a diferencia de los resultantes con otras propiedades⁵⁰⁻⁵⁹ no mostraban una discriminación entre conformaciones posibles en la tetrada *mmr*, no permitiendo una comprensión real del fenómeno del envejecimiento físico.

Desde entonces algunos avances significativos han tenido lugar. Recientemente⁶¹ se ha desarrollado un modo más preciso para estimar y definir el contenido de estructuras *mmr* y *rrmr* terminales de secuencias isotácticas o sindiotácticas, respectivamente, lo que ha permitido demostrar, mediante espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS), que el parámetro β de Ngai, relacionado con el grado de acoplamiento de los movimientos locales,^{55,56} aumenta y disminuye paralelamente a la disminución y aumento de las conformaciones GTTG⁻TT y GTGTTT, respectivamente.

A la luz de estos resultados, es de interés fundamental examinar si una disminución bien discriminada y selectiva de estas conformaciones da lugar a uno o dos procesos bien diferenciados de envejecimiento, lo que sustenta la finalidad del estudio programado en este capítulo, a partir de la sustitución estereoespecífica de muestras de PVC de diferente contenido en isotacticidad global.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Para el envejecimiento físico, tanto de las muestras de PVC de partida (polímeros X, Y, Z), como de las muestras de polímeros modificados con tiofenolato sódico en disolución de ciclohexanona a 25 °C se seleccionaron temperaturas de envejecimiento 10 °C por debajo de la T_g de cada muestra, lo que permite la obtención de picos endotérmicos razonablemente intensos en periodos de tiempo no muy elevados.

Las medidas se han efectuado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro Mettler TA 3000, previamente calibrado utilizando Indio como referencia interna en atmosfera de nitrógeno a una velocidad de barrido de 10 °C/min, a partir de muestras cilíndricas prensadas de 8 mm de diámetro y 10-11 mg de peso, introducidas en cápsulas de aluminio y posteriormente selladas. Estas muestras fueron sometidas al siguiente tratamiento térmico: (a) calentamiento a 130 °C durante 10 minutos, (b) enfriamiento a la temperatura de envejecimiento (10 °C por debajo de la T_g), a una velocidad de 40 °C/min, temperatura a la que permanece durante 60 minutos, (c) enfriamiento a 40 °C/min hasta 30 °C y (d) calentamiento de 30 a 130 °C a 10 °C/min. La entalpía de relajación se mide tomando como referencia la curva obtenida sin el tratamiento térmico de envejecimiento, es decir, manteniendo la muestra a 130 °C durante 10 minutos, enfriando hasta 30 °C a 40 °C/min y registrando el barrido correspondiente a la muestra sin envejecer entre 30 y 130 °C a 10 °C/min. Si la superposición de las regiones por encima y por debajo de la T_g de la muestra antes y después de envejecer es buena, calculando el área de la diferencia (el software del calorímetro permite realizar la integración del área comprendida entre las dos curvas) se obtiene el valor del calor absorbido en la transición vítrea.

La determinación de la T_g de las muestras de PVC modificadas y sin modificar se ha realizado a partir de la curva obtenida en un ciclo de calentamiento previo, tomando como T_g la temperatura del punto medio ($1/2 \Delta C_p$) del intervalo que queda limitado por las tangentes anterior y posterior a los cambios de capacidad calorífica con la temperatura, es decir, durante la transición (*Figura 2*).

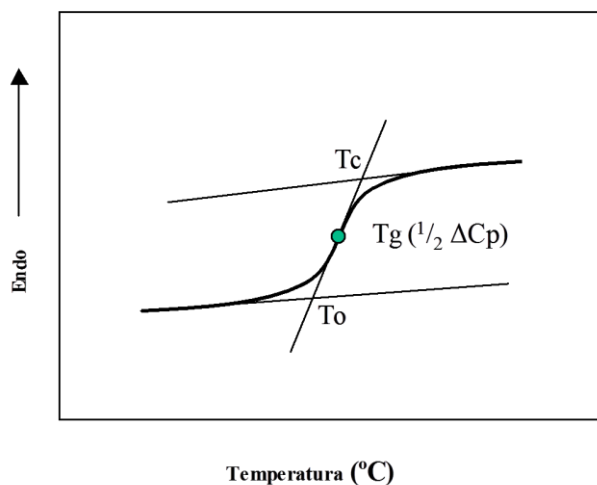


Figura 2. Esquema gráfico del cálculo de la T_g .

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Tabla 1* se muestran los valores de entalpía, para las tres muestras de PVC, antes y después de ser modificadas, obtenidos a partir de la diferencia entre el termograma correspondiente a la muestra envejecida y a la misma muestra sin envejecer, medidos ambos bajo las mismas condiciones e historia térmica. El pico endotérmico resultante de la diferencia de áreas entre ambas curvas tras su superposición en el rango de temperatura en torno a la T_g , se toma como medida del envejecimiento físico.

Tabla 1. Valores de entalpías de envejecimiento de cada muestra.

Muestra	Modificación (%)	ΔH (KJ/mol)
X	0	41,70
X1	0,7	35,52
X2	0,8	29,71
X3	2,0	33,35
X4	3,7	39,23
X5	8,2	43,90
Y	0	52,62
Y1	0,7	40,38
Y2	1,4	46,34
Y3	3,1	48,09
Y4	6,7	49,69
Y5	9,2	55,03
Z	0	52,63
Z1	0,5	49,57
Z2	0,7	50,97
Z3	0,8	48,45
Z4	1,7	52,34
Z5	3,8	60,28
Z6	8,8	70,31

A modo de ejemplo, en la *Figura 3* se muestran los termogramas antes y después del envejecimiento, correspondientes al polímero de partida X y a las muestras modificadas con los grados de conversión indicados. Los polímeros Y y Z y sus correspondientes muestras modificadas presentan un comportamiento similar, exhibiendo

un pico endotérmico como consecuencia de la pérdida de entalpía que tiene lugar durante el proceso de envejecimiento.³

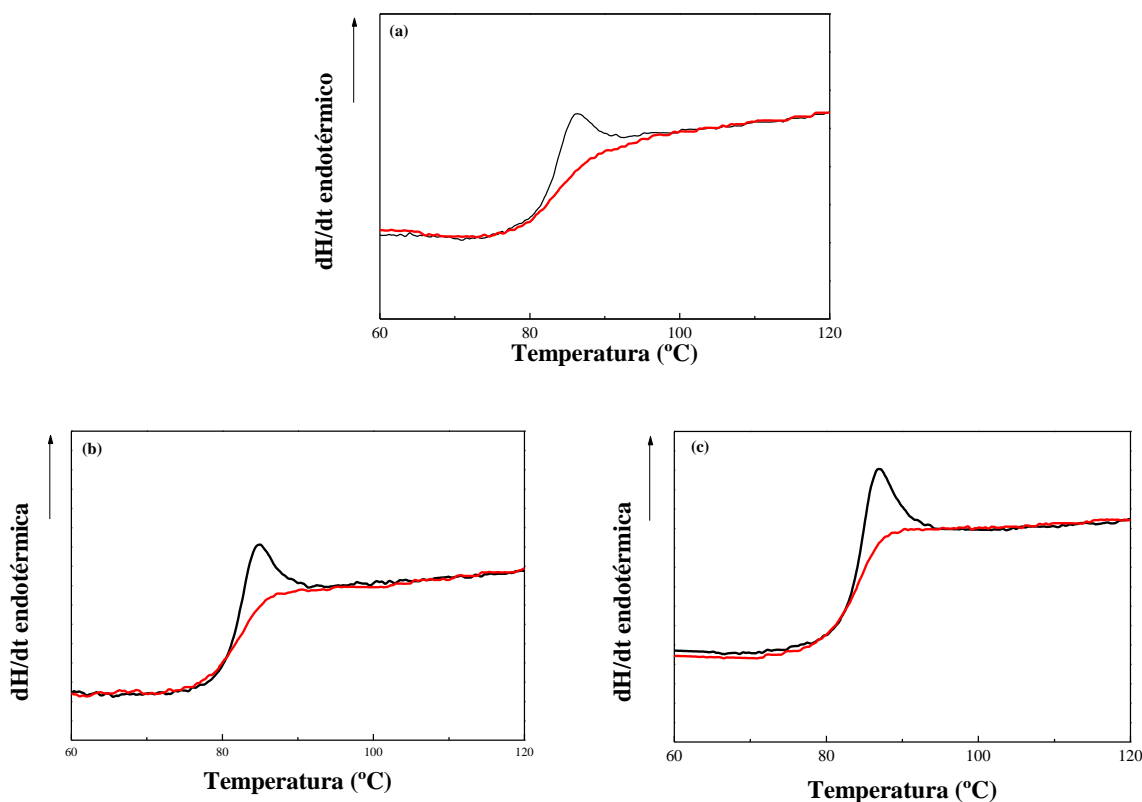


Figura 3. Endotermas de PVC modificado (polímero X) envejecido (—) y sin envejecer (---): (a) 0%; (b) 3,7%; (c) 8,2%.

Con objeto de analizar el envejecimiento físico en función de la evolución microestructural controlada por modificación química, en las *Figuras 4-6* se representan los resultados obtenidos para las muestras de los polímeros X, Y y Z y los correspondientes derivados para las muestras con grados de modificación entre el 0 y el 10%. A partir de estas figuras se observa como al aumentar la isotacticidad del polímero (mayor contenido en *mmr*), independientemente de su conformación, mayor es el calor absorbido en el envejecimiento. Como se aprecia en todos los casos, el calor absorbido disminuye considerablemente al aumentar la conversión alcanzando un valor mínimo aproximado del 0,5-0,8%, a continuación aumenta hasta conversiones del orden del 8% estabilizándose a conversiones próximas al 10%.⁶²

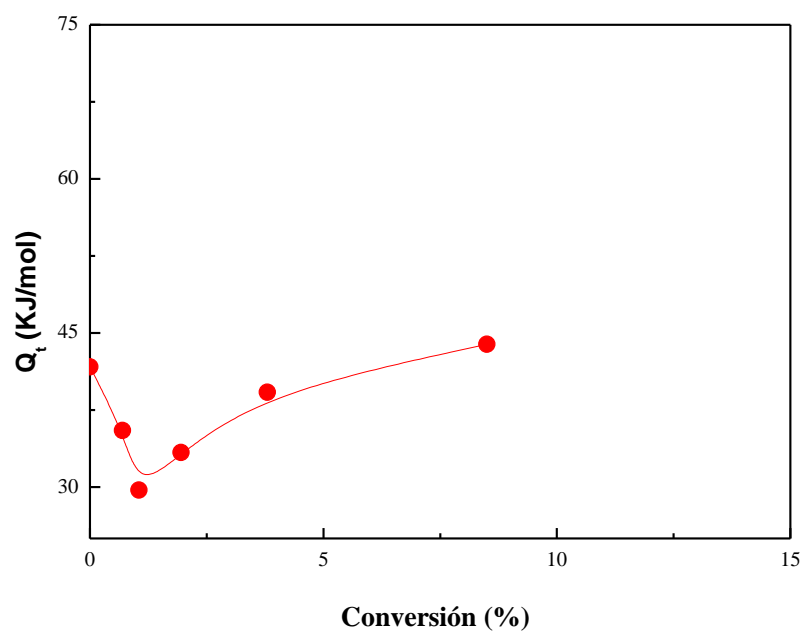


Figura 4. Energía térmica absorbida (Q_t) en función de la conversión para el polímero X.

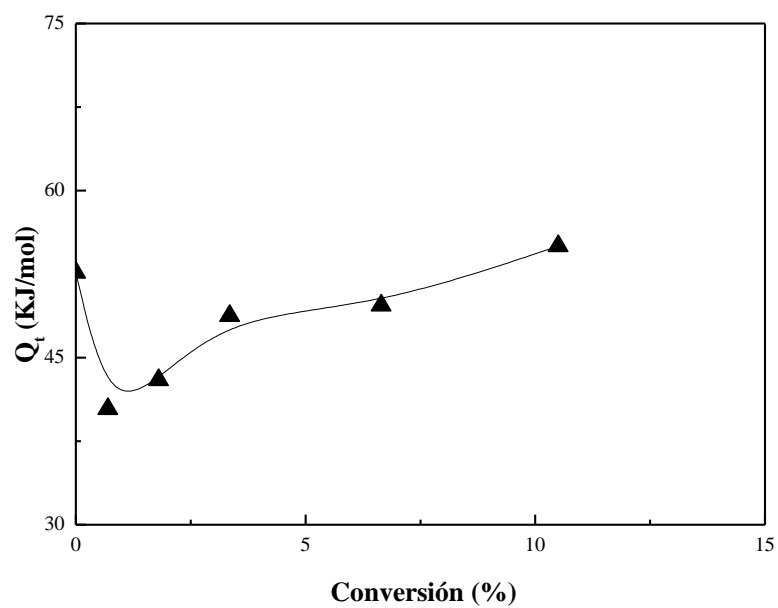


Figura 5. Energía térmica absorbida (Q_t) en función de la conversión para el polímero Y.

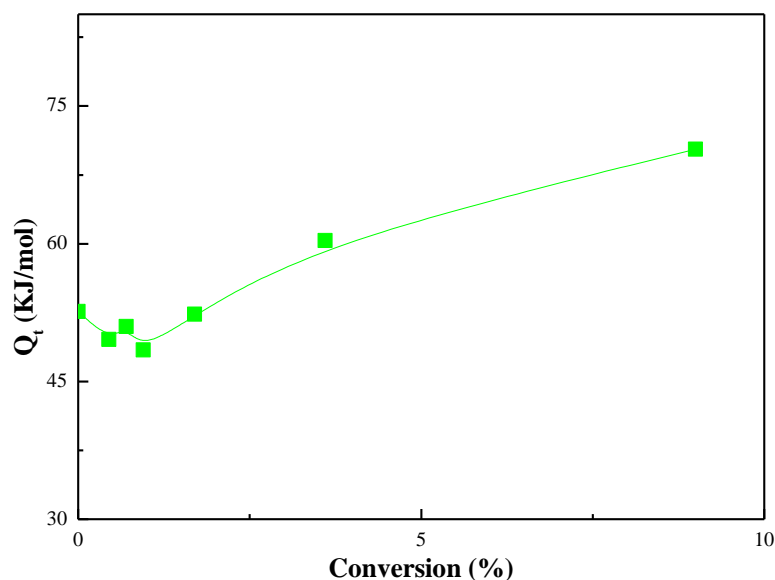


Figura 6. Energía térmica absorbida (Q_t) en función de la conversión para el polímero Z.

La presencia de este mínimo adquiere un significado importante dada la novedad del resultado respecto a los obtenidos en trabajos previos,⁶⁰ lo que nos permite profundizar en el conocimiento fundamental del mecanismo del envejecimiento físico en el marco de la relajación microestructural-propiedades físicas.

La explicación de este fenómeno es obvia a la luz de los resultados del capítulo anterior y de la *Tabla 2*. En efecto, estos mínimos de calor absorbido a bajos grado de modificación se corresponden con la desaparición de estructuras **mmr** bajo la conformación GTTGTT para cada muestra. Dentro de los límites de los errores experimentales, la disminución del calor absorbido decrece de la muestra de polímero X a la Z, conforme lo hace el contenido de la conformación GTTGTT (*Tabla 2*). Por tanto, la pérdida de entalpía inducida por el envejecimiento es principalmente atribuible a la conformación **mmr** asociada a secuencias isotácticas mayores o iguales a una heptada.

Los valores de RMN-¹³C que figuran en la *Tabla 2* se corresponden con un número inferior de muestras a las utilizadas en el estudio de la evolución de la composición estereoquímica o microestructura con el envejecimiento (*Figuras 4-6*), dado que se han

seleccionado las muestras más representativas de cada etapa de envejecimiento para cada una de las series de polímeros estudiados (X, Y, Z).

Tabla 2. Datos de RMN de ^{13}C de los PVC modificados con TFNa en disolución de CH a 25 °C.

^a Contenido de estructuras lábiles.

Muestra	Conv. (%)	Triadas			Tetradadas	Pentadas			Heptadas		h ^a
		mm	mr	rr		mmmm	mmmr	rmmr	mmmmrx	rmmmr	
X	0	20,10	49,65	30,25	22,65	3,97	9,61	6,52	4,34	5,26	0,8
X2	0,8	18,54	48,50	32,16	20,04	4,27	8,50	5,77	3,88	4,62	
X4	3,7	16,33	46,04	33,92	18,18	3,38	7,74	5,22	2,79	4,96	
X5	8,2	11,70	41,66	38,48	12,29	2,94	5,24	3,53	1,63	3,61	
Y	0	18,89	49,38	31,72	20,31	4,21	9,06	5,63	4,02	5,03	0,6
Y2	1,4	17,31	48,45	32,87	18,83	3,81	8,18	5,32	3,41	4,77	
Y3	3,1	15,22	46,76	34,93	16,07	3,66	7,06	4,50	2,49	4,57	
Y5	9,2	10,90	40,85	39,05	11,57	2,72	4,76	3,41	1,31	3,45	
Z	0	18,66	49,36	31,99	20,68	3,77	9,11	5,79	3,87	5,24	0,5
Z3	0,8	17,31	48,83	33,05	19,76	3,36	8,15	5,81	3,36	4,78	
Z5	3,8	14,86	45,81	35,57	16,76	3,15	6,65	5,06	2,59	4,06	
Z6	8,8	10,72	41,31	39,14	12,32	2,31	4,48	3,92	1,26	3,22	

Para conversiones entre 0,5-0,8% y 7% el calor absorbido aumenta. Esto significa que la conformación GTGTTT de la misma estructura **mmr** que desaparece durante este periodo de la reacción^{42,44} produce una pequeña pérdida de entalpía en comparación con la conformación GTTGTT durante el proceso de envejecimiento.

A conversiones superiores al 7% no hay secuencias isotácticas de al menos una heptada de longitud disponibles, de modo que la reacción procede bien a través de **mmr** terminal de secuencias isotácticas cortas o bien a través de las triadas heterotácticas **mr** en las estructuras **rmmr** terminales de secuencias sindiotácticas.^{42,44}

Un aspecto importante a tener en cuenta, es que de las dos conformaciones posibles de la configuración **mmr**, la GTTGTT es la única que implica un cambio sustancial en la conformación local de la cadena, como resultado de la reacción de

sustitución, contrariamente a lo que ocurre con las restantes estructuras reactivas⁴³ (Figura 7).

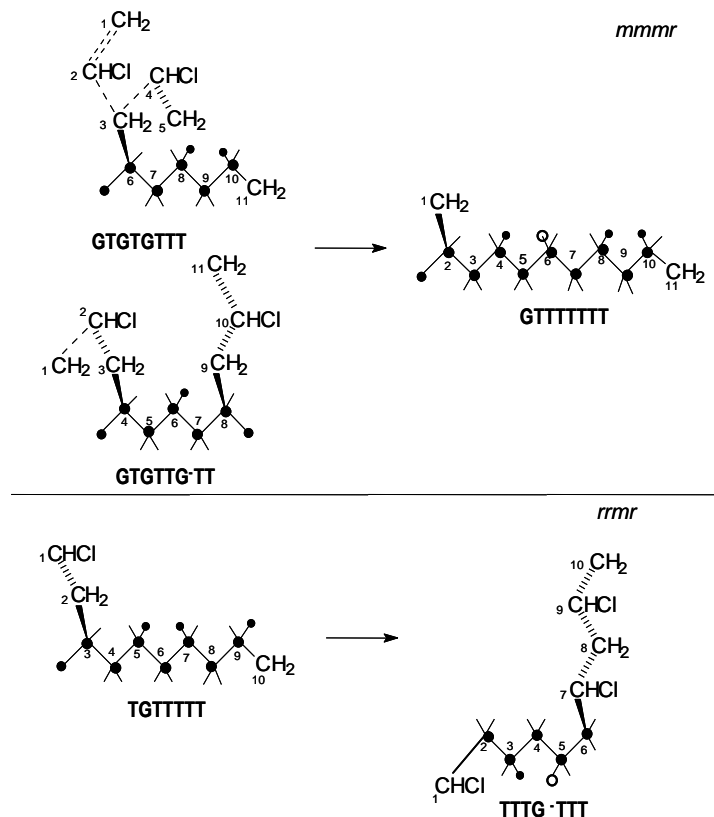


Figura 7. Cambios conformacionales implicados en la reacción de sustitución nucleófila de PVC en el enlace C-Cl: (parte superior) pentada *mmmr*; (parte inferior) pentada *rrrr*.

Teniendo en cuenta las interacciones intercadena en el entorno de *mmmr* y que la movilidad rotacional de la estructura *mmmr* decrece en el orden: GTTG·TT >> GTGTTT terminal de secuencias largas > GTGTTT terminal de secuencias cortas^{50,51,54,55} es razonable admitir que la reticencia al movimiento rotacional de la estructura *mmmr* aumente drásticamente cuando desaparece la conformación GTTG·TT de la cadena y progresiva pero marcadamente a medida que la longitud de la secuencia isotáctica asociada a *mmmr* disminuye. Esto es lo que ocurre en las tres series de polímeros estudiadas (Figuras 4-6). Estas consideraciones nos han llevado a atribuir el origen de este importante fenómeno al cambio conformacional desde una conformación inestable, de mucho volumen libre y que dificulta las posibles interacciones de la secuencia adyacente, hacia otra más estable con menor volumen libre y mayor rigidez que las favorece.

Por otra parte, la sustitución por la estructura *mmr* da lugar al acortamiento de la secuencia *rr*, como indica la *Figura 7*. En secuencias superiores a una triada en longitud, el efecto es la transformación de la conformación GTTT existente en otra flanqueada por una secuencia menos rígida y sujeta a menor interacción intercadena, por lo que dará lugar a un aumento de la movilidad local en el segmento de la cadena. En la medida en que este fenómeno es contrario al que se produce en la sustitución por *mmr*, su efecto será el de disminuir la cantidad de energía necesaria para vencer la resistencia al movimiento después del envejecimiento.

2.4 CONCLUSIONES

Los resultados de este capítulo evidencian que *mmr*, terminal de secuencias isotácticas de al menos una heptada de longitud, es el factor determinante en el proceso de envejecimiento físico al igual que ocurre para otras propiedades físicas.⁶⁰ Una posible explicación se asocia con el hecho de que una conformación GTTG⁻TT ligada a una secuencia isotáctica lo suficientemente larga presenta un gran volumen libre, una acrecentada facilidad de rotación hacia la conformación GTGTTT,⁵⁵ una alta movilidad local y por tanto una capacidad nula de interacciones intermoleculares. Aspectos físicos que permiten responsabilizar a la conformación GTTG⁻TT de la estructura *mmr* de intensificar el desplazamiento del equilibrio entalpía-temperatura del material. La mayor reticencia al movimiento, posiblemente de origen intramolecular e intermolecular exige un mayor aporte de energía adicional para que el polímero vuelva al equilibrio. Ello explicaría el aumento del área del pico endotérmico observado experimentalmente (*Figuras 4-6*).

Estos resultados aportan conclusiones importantes y originales para la comprensión molecular del proceso físico implicado en el fenómeno del envejecimiento físico. En efecto, de lo anterior se puede concluir que el envejecimiento físico del PVC depende fuertemente de la microestructura derivada de la tacticidad, y en particular de las configuraciones terminales de secuencias isotácticas.

BIBLIOGRAFÍA

1. L. C. E. Struik, *Physical Ageing in Amorphous Polymers and other Materials*, Elsevier, 1978.
2. V. Vittoria, *Polym. Commun.*, 1987, 28, 199.
3. J. M. Hutchinson, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20, 703.
4. H. H. D. Lee, F. J. McGarry, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1990, B29, 185.
5. A. J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 1963, 3, 394.
6. G. Champetier, L. Monnerie, *Introducción a la Química Macromolecular*, Espasa-Calpé, 1973.
7. E. Ureta, *Polímeros*, Limusa, 1989.
8. V. Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
9. B. E. Read, G. D. Dean, P. E. Tomlins, J. L. Lesniarek-Hamid, *Polymer*, 1992, 33, 2689.
10. R. J. Roe, S. K. Lo, R. P. Chartoff, *Polym. Prep.*, 1976, 17, 167.
11. G. B. McKenna, *Comprehensive Polymer Science. Polymer Properties*, 1990, Vol. 1-2, Pergamon Ed., Oxford, 331.
12. K. H. Hellewegge, W. Knappe, P. Lehman, *Kolloid Z. Z. Polymere*, 1968, 183, 110.
13. G. Rehage, G. Goldbach, *Kolloid Z. Z. Polymere*, 1965, 206, 166.
14. G. Rehage, G. Goldbach, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1966, 70, 1144.
15. G. Goldbach, G. Rehage, *Rehol. Acta*, 1967, 6, 30.
16. J. E. McKinney, M. Goldstein, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 1974, 78A, 331.
17. J. J. Tribone, J. M. O'Reilly, J. Greener, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1989, 27, 837.
18. F. Simon, *Ergeb. Exakt. Naturw.*, 1930, 9, 222.
19. R. Pixa, B. Grisoni, T. Gay, D. Foelich, *Polym. Bull.*, 1986, 16, 381.
20. H. Voguel, *Physik Z.*, 1921, 22, 645.
21. G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8, 339, 789.
22. G. Tamman, W. Hesse, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1926, 156, 245.
23. M. H. Cohen, R. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1164.
24. R. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 120.
25. T. G. Fox, R. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 851.
26. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 581.
27. M. L. Williams, R. F. Landel, J. R. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 3701.

28. S. E. B. Petrie, J. Polym. Sci. Part A-2, 1972, 10, 1255.
29. A. J. Kovacs, Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses, Springer-Verlag, Lecture Notes in Physics, 1985, 277, 167.
30. J. M. Hutchinson, J. J. Aklonis, A. J. Kovacs, Polym. Prep., 1975, 16, 94.
31. J. M. Hutchinson, A. J. Kovacs, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976, 14, 1575.
32. R. E. Robertson, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, 63, 173.
33. S. Matsuoka, G. H. Fredrickson, G. E. Johnson, Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses, Springer-Verlag, Lecture Notes in Physics, 1978, 277, 188.
34. R. W. Rendell, K. L. Ngai, G. R. Fong, J. J. Aklonis, Macromolecules, 1987, 20, 1070.
35. K. L. Ngai, Comments on Solid State Physics, 1979, 9, 127.
36. K. L. Ngai, Comments on Solid State Physics, 1979, 9, 141.
37. H. H. D. Lee, F. J. McGarry, J. Macromol. Sci.-Phys., 1990, B29, 11.
38. S. E. B. Petrie, J. Macromol. Sci.-Phys., 1976, B12, 225.
39. C. R. Foltz, P. V. McKinney, J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13, 2235.
40. A. R. Barends, I. N. Hodge, Macromolecules, 1982, 15, 756.
41. J. Pérez, Y. J. Cavaille, R. Díaz-Calleja, J. L. Gómez-Rivelles, M. Monleon, A. Makromol. Chem., 1991, 192, 2141.
42. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1996, 34, 2387.
43. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Acta Polym., 1999, 50, 180.
44. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Eur. Polym. J., 1997, 33, 1473.
45. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1996, 34, 2563.
46. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 1077.
47. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, Polym. Bull., 1985, 13, 151.
48. J. Millán, G. Martínez, M. L. Jimeno, Eur. Polym. J., 1991, 27(6), 483.
49. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, Eur. Polym. J., 1993, 29, 685.
50. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Polymer, 1997, 34, 1857.
51. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Polymer, 2000, 41, 3331.
52. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, Polymer, 1998, 39, 3273.

53. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 457.
54. N. Guarrotxena, J. J. del Val, J. Millán, *Polym. Bull.*, 2001, 47, 105.
55. N. Guarrotxena, A. Elícegui, J. J. del Val, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2004, 42, 2337.
56. N. Guarrotxena, J. Millán, N. Vella, A. Toureille, *Polymer*, 1997, 38, 4253.
57. N. Guarrotxena, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 81.
58. N. Guarrotxena, J. Millán, G. Sessler, G. Hess, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2000, 21, 691.
59. N. Guarrotxena, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1997, 39, 639.
60. N. Guarrotxena, P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 833.
61. N. Guarrotxena, F. Schue, A. Collet, J. Millán, *Polym. Int.*, 2003, 52, 420.
62. N. Guarrotxena, M. de Frutos, J. Retes, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, 25, 1968.

CAPÍTULO 3

CORRELACION MICROESTRUCTURA-PROPIEDADES RELAJACIÓN β (DMTA)

3.1 INTRODUCCIÓN

La existencia en el estado vítreo de una o más transiciones (relajaciones viscoelásticas) por debajo de la temperatura de transición vítrea es un hecho conocido para la mayoría de los materiales polímeros. Estas relajaciones están originadas por la movilidad de sus cadenas macromoleculares. La nomenclatura existente para identificarlas presenta varias acepciones, aunque la más ampliamente utilizada designa a la transición vítrea como α (generalmente, en polímeros amorfos, la más intensa de todas las posibles), y a la serie de transiciones que aparecen a temperaturas más bajas se les conoce como transiciones o relajaciones β , γ ,... sucesivamente, estas relajaciones se denominan relajaciones secundarias, e implican movimientos más restringidos o de secciones más cortas tanto de la cadena principal como de las cadenas laterales del polímero. En los polímeros cristalinos el estudio de las diferentes relajaciones es más complejo, ya que además de las relajaciones relacionadas con la fase amorfa también presentan otro tipo de relajaciones asociadas a la fase cristalina a temperaturas superiores e inferiores a la transición vítrea.

La transición vítrea es la transición más importante en polímeros amorfos, o en las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos, ya que es la que va a dictar las aplicaciones de un polímero así como su respuesta y prestaciones en determinadas condiciones. La transición vítrea se origina por movimientos cooperativos de secuencias largas de la cadena principal, y la temperatura a la que se produce depende de: la estructura y flexibilidad de la cadena principal, su polaridad, fuerzas intermoleculares y cohesivas, simetría de la unidad monomérica, peso molecular, entrecruzamiento, presencia de plastificantes, la existencia de grupos laterales, el volumen de estos sustituyentes o cadenas laterales así como su flexibilidad, impedimentos estéricos,... factores que afectan al volumen libre y a la flexibilidad molecular, y por tanto a la posibilidad de que se produzcan cambios conformacionales en el polímero. Esta posibilidad se ha estudiado mediante la modificación química del PVC, sustitución que permite conseguir estructuras modelo. En la bibliografía se encuentran diversas referencias que indican factores que afectan a la T_g , como son la evolución de la tacticidad con el grado de modificación,¹⁻⁷ el efecto del nucleófilo en la sustitución,²⁻⁴ así

como el disolvente utilizado.^{1,2,4} Estos elementos favorecen o impiden la reacción de sustitución y por tanto influyen enormemente en la variación de las configuraciones y conformaciones locales, lo que implica variaciones en el volumen libre, rigidez, movilidad local e interacciones entre las cadenas a través de enlaces H...Cl.⁴ Ya que además, si por un lado la conversión de secuencias terminales *mmr* en secuencias más rígidas y con menor volumen libre, como vimos en el *Capítulo 1*, produce un aumento en la T_g , este efecto puede ser compensado e incluso superado por la presencia de diferentes tipos de nucleófilos, dependiendo de su tamaño y polaridad.¹ El mismo efecto es el que se puede producir por la presencia de disolvente ocluido en el polímero.⁸

Los procesos de relajación secundarios se deben a movimientos moleculares que implican la participación de segmentos más cortos de la cadena principal o movimientos en grupos laterales. Se pueden dividir en cuatro tipos principales:⁹⁻¹¹

- Movimientos locales de la cadena principal. Son la única causa posible para las relajaciones en los polímeros que no presentan cadenas laterales.⁹ Parecen ser debidos al movimiento de secciones cortas de la cadena principal e independientes del volumen libre, si bien no se ha establecido una descripción que pueda explicar el mecanismo molecular de estos movimientos.¹¹ En general, estos tipos de relajaciones son de gran importancia tecnológica, ya que pueden significar la diferencia de un comportamiento frágil o dúctil.¹²

En el caso del Polietileno lineal, las relajaciones secundarias encontradas por debajo de la temperatura de transición vítrea se asocian a rotaciones en torno a los enlaces que forman el esqueleto de la cadena.^{13,14} Estos movimientos pueden atribuirse a la presencia, como mínimo, de tres grupos $-CH_2-$ consecutivos en la cadena, de modo que esta se dobla sobre si misma creando unos pliegues cuyos extremos son colineales y que experimentan un movimiento de tipo manivela. Existen diferentes mecanismos para explicarlo,^{15,16} si bien estas rotaciones, según algunos autores,¹¹ están desfavorecidas desde el punto de vista energético y estérico.

- Rotaciones de cadenas laterales alrededor de los enlaces que las unen a la cadena principal. Todo el grupo lateral se mueve en torno a la cadena principal, pero no está claro si se trata de rotaciones completas o si únicamente son cambios de una posición de equilibrio a otra. Estas rotaciones pueden modificar algunos ángulos de

enlace de la cadena principal, por tanto esta se ve involucrada en este movimiento de las cadenas laterales.^{9,10}

- Movimientos internos de la cadena lateral que no implican la participación de la cadena principal.^{17,18}

Los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular, y por la existencia de importantes fuerzas moleculares, factores que condicionan su comportamiento mecánico, de modo que las fuerzas aplicadas a estos materiales y las deformaciones que estas producen no son completamente locales, y la respuesta del polímero a las sollicitaciones exteriores se extiende en un amplio periodo de tiempo (comportamiento viscoelástico), de modo que al deformarlos parte de su energía se disipa como calor y parte se almacena como energía potencial. A bajas temperaturas o altas velocidades de deformación los polímeros presentan un comportamiento elástico, mientras que a altas temperaturas o bajas velocidades de deformación se comportan como líquidos viscosos. Por este motivo el método más efectivo para el análisis de las transiciones secundarias es el análisis mecanodinámico (DMTA), ya que permite registrar todos estos fenómenos de relajación que se producen en un intervalo de tiempos más o menos largo. Así, mediante medidas dinámicas^{19,20} se aplica a la muestra una deformación, o esfuerzo, en forma de torque, flexión o tensión, periódico, generalmente sinusoidal, de manera que se produce una deformación, también sinusoidal, pero desfasada respecto a la causa que la originó. Este desfase es consecuencia del tiempo necesario para que ocurra la reorganización molecular, y se relaciona con los fenómenos de relajación²¹ (comportamiento viscoelástico), lo que proporciona una abundante información sobre los diferentes movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena polimérica, siempre que el esfuerzo sea lo suficientemente pequeño como para que el comportamiento sea lineal.^{22,23}

El esfuerzo aplicado es por tanto de la forma:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

y la deformación producida es:

$$e = e_0 \sin \omega t$$

donde la frecuencia angular $\omega = 2\pi$ Hz

Gráficamente el desfase se puede apreciar en la siguiente figura:

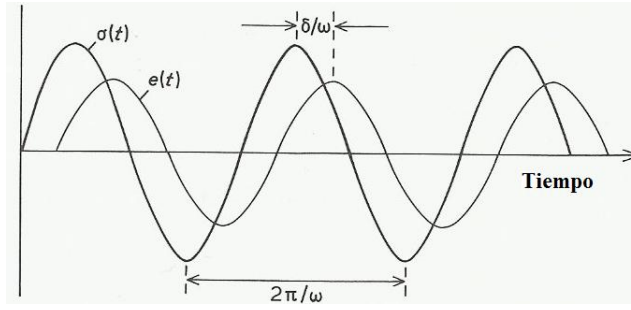


Figura 1. Variación del esfuerzo y la deformación con el tiempo en un material viscoso.

Como consecuencia del desfase entre el estímulo y la respuesta, la forma matemática más adecuada para analizar las relajaciones es la notación compleja, de modo que:

$$e = e_0 \exp i \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i (\omega t + \delta)$$

de manera que el Módulo de Young (E), cociente entre el esfuerzo y la deformación, se define como:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{e_0} \frac{e^{i\omega t} e^{i\delta}}{e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{e_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{e_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = \frac{\sigma_0}{e_0} \cos \delta + \frac{\sigma_0}{e_0} i \sin \delta$$

$$E^* = E' + i E''$$

donde la componente real del módulo (E'), denominada módulo de almacenamiento, está relacionada con la fracción de energía retenida por el polímero en cada periodo, y la componente imaginaria (E''), denominada módulo de pérdida, hace referencia a la fracción de energía disipada por dicho polímero. En la mayoría de los casos E'' es pequeña comparada con E' , y por tanto E^* es prácticamente igual a E' .

La relación entre ambas componentes se denomina factor de pérdida o tangente del ángulo de desfase, y representa el desfase entre el esfuerzo y la deformación:

$$\tan \delta = E''/E'$$

Si el material es perfectamente elástico, toda la energía mecánica que se le aplique se transforma en energía potencial que se recupera, en cambio, si el material se comporta como un líquido la energía se disipa en su mayoría en forma de calor y no se almacena.

A la temperatura y frecuencia a la que el material sufre una relajación, la componente real (E') disminuye acusadamente, y la parte imaginaria (E'') muestra un máximo. $\tan \delta$ también atraviesa un máximo, aunque a temperaturas más altas que el módulo de pérdida.

Un análisis minucioso de los trabajos de investigación existentes en la literatura sobre la movilidad a temperaturas por debajo de la T_g en diversos polímeros atribuye el origen de la relajación β a procesos de asociación-disociación de enlaces secundarios (dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno),²⁴ movimientos cooperativos,²⁵ a los grupos terminales de cadena,²⁶ modos locales (pequeñas oscilaciones de torsión) permitidos por fluctuaciones de volumen libre,²⁷ fluctuaciones que son generales a todos los polímeros y no están afectadas por los tratamientos de presión y temperatura que sí afectan al volumen libre. De todo esto se puede concluir el desconocimiento existente sobre el origen, naturaleza y mecanismo molecular de la transición β en polímeros, a pesar de tratarse de un tema de enorme trascendencia, ya que las propiedades físicas como la ductilidad-fragilidad, resistencia al impacto y punto de fluencia de los materiales polímeros dependen directamente de esta relajación.

En cuanto al PVC, polímero objeto de estudio de esta memoria, esta relajación se ha relacionado mayoritariamente con movimientos locales de segmentos cortos de la cadena principal.^{17,28-30} Por otra parte, diferentes trabajos^{25,30,31} señalan que las principales características de la relajación β en el PVC no se ven afectadas por la cristalinidad, microestructura, tacticidad, peso molecular e historia térmica de las muestras, lo que nos anima a profundizar en el conocimiento de la naturaleza de la dinámica molecular asociada a la relajación β del PVC.

En este sentido resulta interesante mencionar trabajos exploratorios anteriores del grupo³² encaminados a intentar explicar el fenómeno de la antiplastificación en el PVC a partir del estudio mediante DMTA de la transición β de muestras de PVC modificado por

sustitución nucleófila o por la adición de pequeñas cantidades de plastificante. En ambos casos el pico β se desplaza a temperaturas inferiores y su intensidad tiende a disminuir a medida que aumenta la proporción de sustituyente o plastificante, los cuales interaccionan específicamente con las estructuras *mmr*. Esta correlación permite proponer una interpretación factible del fenómeno de la antiplastificación, de gran controversia en cuanto a su origen, como resultado de la inmovilización de las estructuras *mmr* en el polímero por su interacción con el plastificante o disolvente.³³

Con objeto de ahondar en estos conocimientos, las acciones programadas van encaminadas a la obtención de polímeros modelo, sobre los que se tenga un profundo conocimiento de la naturaleza concreta de sus microestructuras, configuracionales y conformacionales, y sobre su control. Para alcanzar dicho objetivo se cuenta con el desarrollo de métodos de medida más precisos que permiten un análisis pormenorizado de las mismas.³⁴ Así pues, a partir de las experiencias de carácter estereoespecífico de la reacción de sustitución nucleófila, se pretende profundizar en el análisis de determinadas estructuras moleculares específicas en los movimientos locales que producen la relajación β .

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Debido al comportamiento viscoelástico de los polímeros, la manera más habitual de estudiar su respuesta a una fuerza aplicada es mediante el método de oscilación sinusoidal forzada en tracción,^{35,36} para ello se utiliza un Analizador Termomecanodinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la temperatura a varias frecuencias o en función de las frecuencias a diferentes temperaturas.

La muestra de polímero con la geometría adecuada según el tipo de determinación a realizar se coloca en el cabezal del equipo, donde se sujeta con unas mordazas, que a su vez también dependen del tipo de deformación al que se va a someter la muestra. Una de las mordazas es fija, mientras que la otra está conectada a un generador de ondas sinusoidales y un transductor de desplazamiento, que al mismo tiempo controla la tensión

a la que es sometido el polímero. Junto al emplazamiento de la muestra se encuentra un termopar de platino que controla en todo momento la temperatura en el cabezal.

El aparato permite trabajar en un intervalo de temperaturas comprendido entre -150 °C y 250 °C y es capaz de seguir diferentes programas de calentamiento y/o enfriamiento gracias a la utilización de una corriente controlada de nitrógeno líquido. Al mismo tiempo también permite operar a diferentes frecuencias, entre 0,01 y 200 Hz, por tanto se hace imprescindible controlar la velocidad de calentamiento/enfriamiento en función del número y tipo de frecuencias a utilizar.³⁷ Si únicamente se registran datos para una frecuencia y esta no es menor de 1 Hz, entonces la velocidad del proceso puede ser elevada, en cambio para más de una frecuencia o para frecuencias bajas, se debe reducir la velocidad.

La manera habitual de trabajar consiste en programar una rampa de calentamiento y determinar los valores del módulo a diferentes frecuencias, cubriendo el mayor número de movimientos moleculares a cada temperatura.

Experimentalmente se observa que los máximos de relajación se desplazan a temperaturas más altas conforme aumenta la frecuencia de medida, como consecuencia de la energía de activación del proceso de relajación, de modo que mediante la utilización de una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación, T es la temperatura del máximo y μ es la frecuencia, se puede obtener la energía de activación de cada proceso de relajación.

Para la obtención de las muestras se han preparado filmes por compresión en una prensa de laboratorio Collin, a 1 MPa de presión y a temperaturas de alrededor de 120 °C durante 3-5 minutos, siendo en cada caso las condiciones mínimamente agresivas para evitar la degradación térmica del PVC. De estos filmes se han recortado probetas rectangulares de 2,2 X 15 mm de anchura y longitud entre mordazas, y espesores comprendidos entre 100-150 μm .

Los ensayos se han obtenido a una amplitud de oscilación de 1 mm en un rango de temperaturas entre -135 °C y 120 °C, a 1, 3, 10 y 30 Hz de frecuencia a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

A la hora de expresar los resultados es importante indicar tanto las frecuencias y las variables elegidas (E'' , $\tan \delta$,...) en las determinaciones realizadas, ya que los valores de los máximos de las relajaciones van a depender de ellas.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las *Figuras 2, 3 y 4* se representan las curvas de la evolución del módulo de E (E'') en función de la temperatura para el PVC (polímeros X, Y y Z) sin modificar y algunas de las muestras de PVC modificadas a distintos grados de conversión. Como se puede apreciar claramente, el máximo de la relajación β se desplaza a temperaturas inferiores y la intensidad del mismo disminuye a medida que el grado de conversión aumenta. Este fenómeno se observa por igual en todas las series de polímeros. En todos ellos se aprecia igualmente como tanto la parte derecha como la izquierda de la curva del área del pico de relajación β cambia marcadamente, contrariamente a lo que sucedía con los resultados conseguidos a distintos grados de plastificación,³⁸ que responde a la independencia del proceso de transición β respecto de las transiciones que tienen lugar a temperaturas superiores, como es el caso de la transición vítrea.

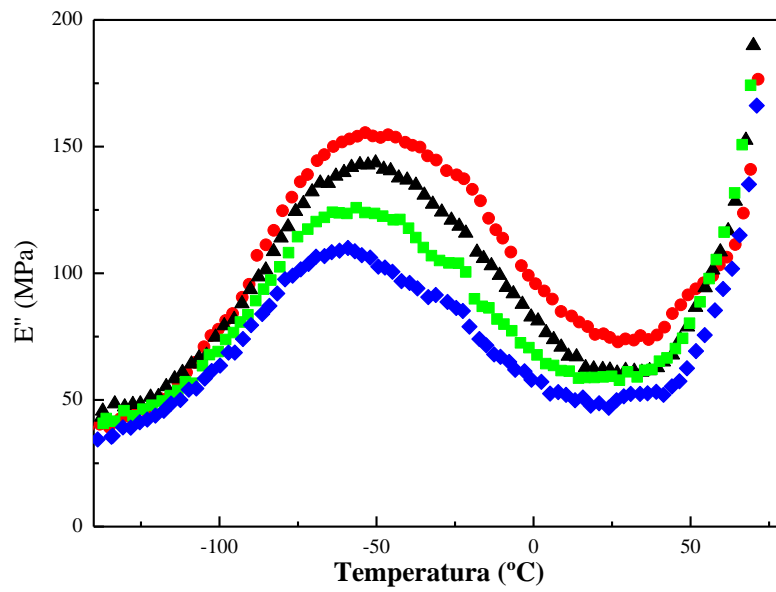


Figura 2. Módulo de E (E'') de la relajación β (a 10 Hz) del polímero X de PVC puro y modificado con TFNa en CH a 25 °C: (●) 0%; (▲) 0,8%; (■) 3,7%; (◆) 8,2%.

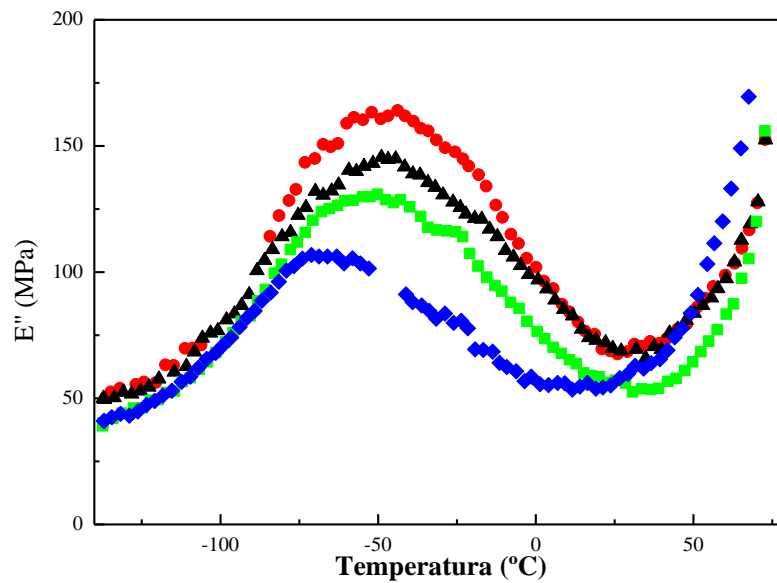


Figura 3. Módulo de E (E'') de la relajación β (a 10 Hz) del polímero Y de PVC puro y modificado con TFNa en CH a 25 °C: (●) 0%; (▲) 1,4%; (■) 3,1%; (◆) 9,2%.

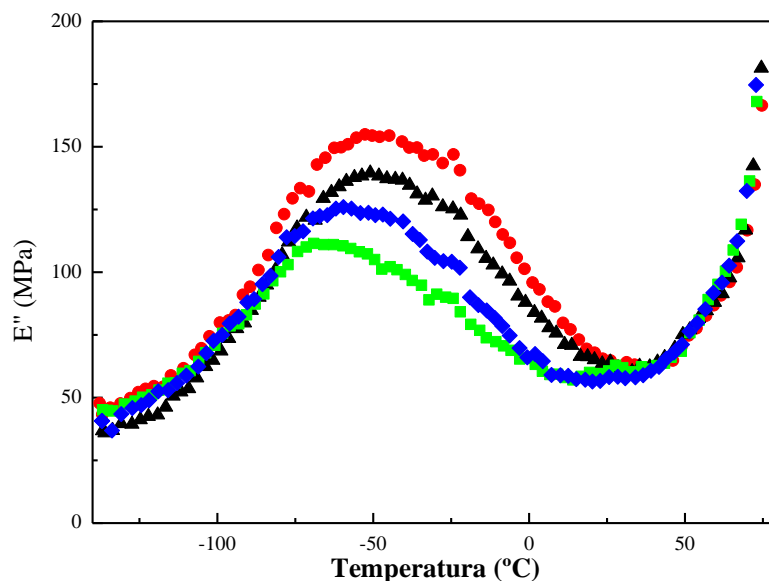


Figura 4. Módulo de E (E'') de la relajación β (a 10 Hz) del polímero Z de PVC puro y modificado con TFNa en CH a 25 °C: (●) 0%; (▲) 0,8%; (■) 3,8%; (◆) 8,8%.

Estos efectos se pueden observar de una forma más cuantitativa en las *Figuras 5* y *6*, donde, respectivamente, se ilustran las temperaturas y las intensidades de los máximos de absorción de la relajación β en función de la conversión. En ambas representaciones se ve como tanto la intensidad como la temperatura del máximo del pico de relajación β disminuyen correlativamente a la evolución del grado de modificación. Un aspecto interesante a resaltar es la presencia de un decaimiento de la velocidad de disminución en ambas figuras en el intervalo 3-4% de conversión.

Teniendo en cuenta las características microestructurales subrayadas a lo largo del *Capítulo 1* se puede establecer una relación directa entre el comportamiento mecanodinámico y la microestructura específica presente en cada muestra.

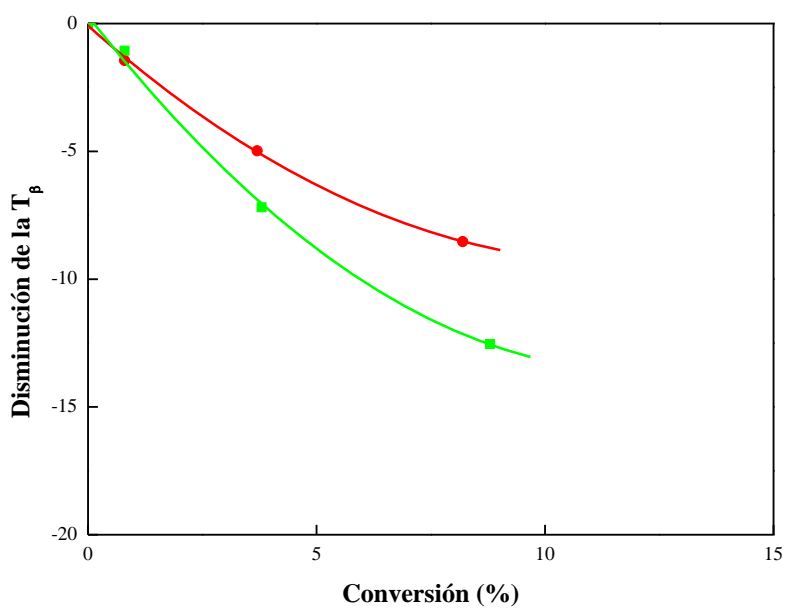


Figura 5. Evolución de la temperatura del máximo del pico β con el grado de sustitución de PVC en CH a 25 °C con TFNa: (●) polímero X; (■) polímero Z.

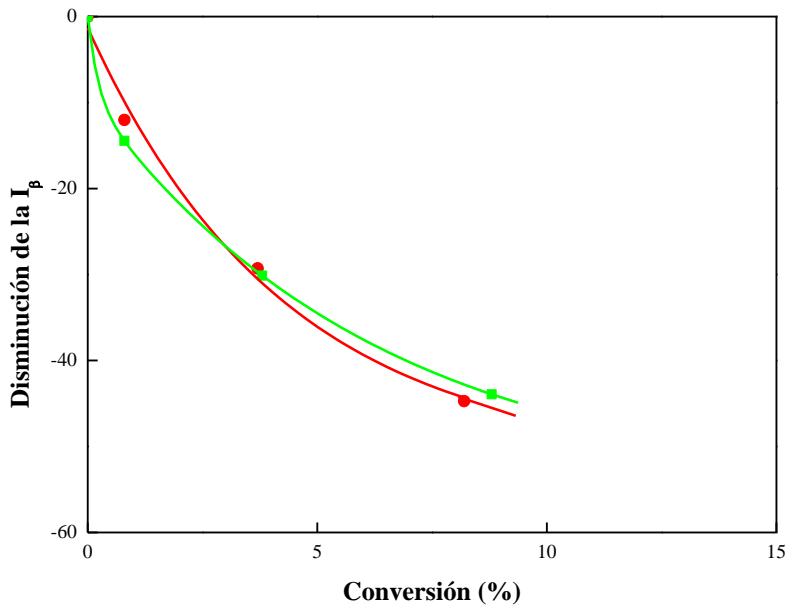


Figura 6. Evolución de la intensidad del máximo del pico β con el grado de sustitución de PVC en CH a 25 °C con TFNa: (●) polímero X; (■) polímero Z.

En efecto, los resultados de las *Figuras 5 y 6* ponen de manifiesto claramente que la posición y altura del máximo de la relajación β disminuye con el aumento de grado de sustitución. Siendo esta disminución mucho más acusada hasta una conversión dada, a partir de la cual es visiblemente menor. Este cambio de pendiente indica la presencia de dos procesos en la sustitución del PVC con efecto diferente sobre su comportamiento mecanodinámico. Comportamientos (*Figuras 2-6*) que junto a la naturaleza microestructural de las muestras permite relacionar estos resultados con la progresiva desaparición de las pentadas ***m[mmr]*** asociadas a secuencias isotácticas largas, a medida que la sustitución avanza. Afirmación en consonancia con algunas sugerencias existentes en la literatura^{1,39,40} que consideran que el desplazamiento del pico de relajación β es tanto mayor cuanto menor sea la longitud del segmento de cadena en movimiento.

Otro aspecto de gran interés en estos resultados es la conversión a la que se produce la disminución de la temperatura e intensidad del pico β y que se corresponde con bajos grados de sustitución (1-1,5%), lo que está de acuerdo con los cambios que se producen a nivel molecular como consecuencia de la reacción de sustitución en la pentada ***m[mmr]*** terminal de secuencias isotácticas. En particular en cuanto a la desaparición específica de dicha pentada bajo la conformación GTGTTGTT,^{41,42} indicando a su vez que el movimiento local de esta conformación está mucho más favorecido en comparación con la conformación más estable GTGTGTTT. Posteriormente a medida que la reacción avanza también participa la conformación GTGTGTTT asociada a secuencias isotácticas largas hasta su agotamiento. A conversiones superiores a aproximadamente el 7%, la reacción transcurre paralelamente por las pentadas ***m[mmr]*** ligadas a secuencias isotácticas cortas y las pentadas ***rrmr*** terminales de secuencias sindiotácticas, de modo que el comportamiento del segundo periodo es concomitante con el compromiso entre los dos cambios microestructurales de efecto antagónico en volumen libre y rigidez local de la cadena (*Figura 7, Capítulo 2*).

En efecto, como puede observarse en la *Figura 7* del *Capítulo 2* la sustitución en la pentada ***m[mmr]***, bajo las dos conformaciones posibles, implica la aparición de una secuencia trans procedente de una secuencia menos regular con conformaciones gauche que se propagan en planos diferentes, lo que significa una reducción de volumen libre,

una mayor rigidez local de la cadena y una mayor facilidad para formar interacciones intercadena.

Por el contrario, la sustitución en la pentada ***rrmr*** bajo la conformación TTTTGTTT cambia de una secuencia regular trans a otra secuencia TTGTTTTT, lo que implica un acortamiento del lado izquierdo de la estructura ***rrmr***. Esto da lugar a una menor rigidez local de la cadena, a una disminución de la interacción secuencial y a un aumento de volumen libre.

3.4 CONCLUSIONES

En todos los casos se pone de manifiesto la estrecha relación existente entre cualquier comportamiento físico y el volumen libre y facilidad de movimiento rotacional del segmento de cadena involucrado. Esta característica fundamental es consistente con la respuesta de los polímeros a excitaciones de distinta naturaleza a las implicadas en la relajación β .^{2,32,43-52}

En base a estos argumentos, los cambios en la microestructura durante las primeras etapas de la sustitución, junto con el hecho de que el desplazamiento del pico β y la disminución de la intensidad son menos significativos conforme aumenta el grado de sustitución, revelan que la facilidad y la naturaleza de la movilidad de ***m[mmr]*** depende de la longitud de la secuencia isotáctica adyacente. Cuanto más larga es la secuencia asociada, más fácil resulta la movilidad de la conformación terminal ***m[mmr]***.

Teniendo en cuenta que la eliminación de la pentada ***m[mmr]*** provoca que una de sus conformaciones tome una estructura más rígida (*Figura 7, Capítulo 2*), esto nos sugiere que la relajación β está relacionada con la movilidad de las pentadas ***m[mmr]***, y en especial con la conformación GTGTTGTT al final de secuencias isotácticas largas. Conformación que como se ha demostrado exhibe mayor volumen libre, facilidad de movimiento rotacional local y menor acoplamiento que el resto de las conformaciones que intervienen en la reacción de sustitución.

En conclusión, estos resultados aportan nuevos argumentos a favor del papel determinante de la microestructura derivada de la tacticidad en la relajación β y permite correlacionar el movimiento del segmento de cadena propio de esta transición con las interrupciones de secuencias isotácticas basadas en la estructura ***m[mmr]***.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, Eur. Polym. J., 1993, 29, 685.
2. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Polymer, 1997, 38, 1857.
3. G. Martínez, J. Millán, Macromol. Rapid Commun., 2000, 201(4), 1709.
4. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, Polymer, 2000, 41, 3331.
5. G. Pezzin, F. Zilio-Grandi, P. Sanmartin, Eur. Polym. J., 1970, 6, 1053.
6. C. Mijangos, D. López, Colloid Polym. Sci., 1994, 272(2), 159.
7. J. Millán, N. Guarrotxena, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, Macromol. Rapid Commun., 1994, 15, 189.
8. R.A. Shanks, C. N. Smith, British Polym. J., 1986, 18(2), 72.
9. J. Heijboer, Ann. N. Y. Acad. Sci., 1976, 279, 104.
10. J. Heijboer, Int. Polym. Mater, 1977, 6, 11.
11. J. Kolarik, Adv. Polym. Sci., 1982, 46, 119.
12. J. Heijboer, Molecular Bass of Transitions and Relaxations, 1978. London, D. J. Meier, Ed. Gordon and Borach, p. 35.
13. R. L. McCullough, J. Macromol. Sci. Phys. Ed., 1974, B9, 97.
14. R. H. Boyd, Polym. Eng. Sci., 1976, 16, 365.
15. T. F. Shatzki, J. Polym. Sci, 1962, 57, 496.
16. R. F. Boyer, Rubber Rev., 1963, 34, 1303.
17. N. C. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids, 1967, New York, Ed. Wiley and Sons Inc.
18. J. Janacek, J. Kolarik, Int. Polym. Mater, 1976, 5, 171.
19. L. E. Nielsen, R. F. Landel, Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd Edition, 1994, New York, Marcell Dekker Inc.
20. J. M. Pereña, Rev. Plast. Mod., 1985, 350, 167.
21. T. Murayama, Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Material Science Monographs 1, Elsevier Scientific Publ. Company, 1978, Cap. 1.
22. J. M. Cowie, Polymers and Physics of Modern Material, Cap. 13: Mechanical Properties, 2nd Edition, 1991, Glasgow and London, Blakie and Sons Ltd.
23. S. V. Wolfe, D. A. Tod, J. Macromol. Sci., Chem., 1989, A26, 249.
24. R. D. Andrews, J. Polym. Sci., 1996, C14, 261.
25. G. Pezzin, G. Ajroldi, C. Garlonglio, J. Appl. Polym. Sci., 1967. 11, 2553.

26. S. L. Anderson, E. A. Giulke, P. T. DeLassus, C. W. Kocher, B. G. Landes, *ACS Polym. Preprints*, 1992, 33, 128.
27. E. W. Fischer, G. P. Hellmann, H. W. Spiess, F. J. Horth, U. Eucarius, M. Wehrle, *Macromol. Chem. Suppl.*, 1985, 12, 189.
28. R. F. Boyer, *Transitions and Relaxations*, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Supl. 2, 1977, John Wiley and Sons Inc., p. 745.
29. R. T. Bailey, A. M. North, R. A. Pethrick, *Molecular Movement in High Polymers*, *The International Series of Monographs on Chemistry*, 1981, Oxford, Clarendon Press.
30. L. C. E. Struick, *Physical Ageing in Amorphous Polymers and other Materials*, 1978. Elsevier.
31. L. A. Utracki, J. A. Jukes, *J. Vinyl Technol.*, 1984, 6, 85.
32. N. Guarrotxena, P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 833.
33. P. Tiemblo, G. Martínez, J. M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1994, 32, 353.
34. N. Guarrotxena, F. Schue, A. Collet, J. Millán, *Polym. Int.*, 2003, 52, 420.
35. R. E. Wetton, *Development in Polymer Characterization*, Ch. 5, J. V. Dawkins Ed. Elsevier Applied Science, 1986, London.
36. P. Gradin, P. G. Howgate, R. Selden, R. A. Brown, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Ch. 16, 1989, Pergamon Press, Oxford.
37. R. Benavente, E. Pérez, J. M. Pereña, *Rev. Plast. Mod.*, 1991, 426, 775.
38. P. Tiemblo, G. Martínez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1995, 33, 1243.
39. Y. Wada, K. Tsuge, K. Arisawa, Y. Ohzawa, K. Shida, Y. Motta, R. Hayakawa, T. Wishi, *J. Polym. Sci.*, 1996, C15, 101.
40. N. Kinjo, T. Nakagawa, *Polym. J.*, 1973, 4, 143.
41. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2387.
42. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1996, 34, 2563.
43. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 1301.
44. N. Guarrotxena, G. Martínez, J. Millán, *Polymer*, 2000, 41, 3331.
45. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polymer*, 1998, 39, 3273.
46. N. Guarrotxena, J. Contreras, G. Martínez, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1998, 41, 355.

47. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 457.
48. N. Guarrotxena, J. J. del Val, J. Millán, *Polym. Bull.*, 2001, 47, 105.
49. N. Guarrotxena, A. Elícegui, J. J. del Val, J. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 2004, 42, 2337.
50. N. Guarrotxena, J. Millán, N. Vella, A. Toureille, *Polymer*, 1997, 38, 4253.
51. N. Guarrotxena, J. Contreras, A. Toureille, G. Martínez, *Polymer*, 1999, 40, 2639.
52. N. Guarrotxena, M. de Frutos, J. Retes, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, 25, 1968.

)

CAPÍTULO 4

MISCIBILIDAD PMMA-PVC

4.1 INTRODUCCIÓN

Además de los criterios termodinámicos de miscibilidad ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$) existen diferentes aspectos para considerar una mezcla de dos polímeros como miscible o inmiscible:

- se consideran miscibles dos o más polímeros cuando los filmes obtenidos a partir de sus mezclas son transparentes, no obstante, si dos polímeros presentan el mismo índice de refracción, la mezcla, aunque no sea miscible resultará transparente.¹
- el parámetro de solubilidad (δ): si existe una interacción más favorable entre unidades estructurales (pequeñas diferencias en δ) la compatibilidad entre los polímeros será mayor.
- otro método es la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) como función de la composición de la mezcla, pero cuando una mezcla de polímeros presenta una única T_g no significa categóricamente que el sistema sea miscible, tal y como se ha comprobado en la literatura.²⁻⁴ Este método es únicamente adecuado para los pares de polímeros con T_g lo suficientemente diferentes.

En la determinación de la T_g es interesante indicar que si existen desviaciones sobre la T_g ideal de la mezcla, determinada por la ecuación de Fox:⁵

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

representando w_i y T_{gi} la fracción en peso y la T_g del componente i , respectivamente, si la desviación es positiva, esta se asocia con fuertes interacciones entre los polímeros.⁶⁻⁸ Para explicar las desviaciones, tanto positivas como negativas, Gordon-Taylor plantearon una nueva ecuación.⁹

$$T_g = (w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}) / (w_1 + K w_2)$$

donde K es una constante que da idea de la fuerza de la interacción entre los polímeros. Si K es menor que uno la T_g es menor a la teórica, en cambio si K es mayor que uno esto nos señala la presencia de fuertes interacciones entre los polímeros.

Algunos autores¹⁰ muestran la desviación sigmoideal que presenta la T_g de la mezcla respecto a la teórica, y también nos indican como la variación de la anchura del salto de la T_g presenta un máximo. En el caso de que dos polímeros al mezclarse presenten interacciones favorables, tendrán un volumen de mezcla negativo, es decir, una densificación, lo que se traduce en una mayor T_g debido a la reducción del volumen libre.¹¹ Esta reducción de volumen libre se puede deber¹² a la alineación segmental por las interacciones específicas entre los polímeros, que va a contribuir a la reducción del volumen libre, y por tanto de la movilidad de la mezcla, lo que se determina a través del volumen hidrodinámico de mezcla, que nos va a dar una idea de las interacciones entre las cadenas.¹³ Por otro lado, el ancho de la transición refleja las magnitudes de las fluctuaciones de composición local en las mezclas, aportando datos sobre la homogeneidad del sistema.⁸

Mediante análisis mecanodinámico (DMTA), representando los valores de $\tan \delta$ frente a la temperatura se obtiene el valor de T_g mediante un pico. En el caso de las mezclas, si únicamente se obtiene una T_g esto representa que los polímeros son miscibles entre sí, pero si se obtiene más de una señal (más de una T_g) es sinónimo de incompatibilidad. Es importante notar que si la señal se ensancha o presenta hombros, esto es indicativo de que el sistema es parcialmente miscible.¹⁴

Con FTIR^{15,16} se ha determinado que si dos polímeros son compatibles el espectro de su mezcla incluirá desplazamientos de bandas así como su ensanchamiento, debido a las interacciones entre los diferentes grupos funcionales de cada uno de los polímeros.

Otros métodos para determinar la miscibilidad de las mezclas poliméricas son: velocidad ultrasónica,¹⁷ RMN,¹⁸⁻²⁰ espectroscopia óptica,²¹ ultravioleta visible,²² fluorescencia,²³ Rayos X,^{24,25} ecuación de estado,^{26,27} energía de interacción,²⁸ cambios de conformación de la cadena tras la mezcla,²⁹ cromatografía de gases,³⁰⁻³² calor de mezcla,³³ viscosimetría de sólidos diluidos (DSV),³⁴⁻⁴⁹ dilatometría,⁵⁰ relajación

dieléctrica,^{49,51-56} temperatura de reblandecimiento Vicat,^{48,57} corrientes de depolarización térmica estimulada (TSDC),⁵⁸...

Un concepto termodinámico a tener en cuenta es el de LCST (temperatura mínima de solución crítica) y UCST (temperatura máxima de solución crítica). Ambos son fenómenos reversibles. En el caso del LCST, si una mezcla de polímeros se calienta por encima de esta temperatura esta se separa en tantas fases como componentes tenga,⁵⁹⁻⁶¹ en cambio en un sistema UCST, la mezcla se separa cuando se enfría por debajo de esta temperatura.⁶⁰ Se observa que polímeros de bajo peso molecular son más compatibles a temperaturas altas y presentan una UCST, en cambio polímeros con mayores pesos moleculares son menos compatibles a altas temperaturas y presentan una LCST.

En nuestro caso particular existen numerosas publicaciones en las que se estudia la miscibilidad del sistema PMMA-PVC utilizando diferentes técnicas y obteniéndose una gran variedad de resultados totalmente contradictorios en muchos casos.

El DSC es una de las técnicas más utilizadas para evaluar la miscibilidad, en una escala de 100 a 300 Å en términos de movimientos cooperativos de segmentos de polímeros en las proximidades de la T_g . Algunos estudios⁶² obtienen dos valores para la T_g de las mezclas, lo que implica la existencia de dos fases separadas. En este mismo trabajo complementan sus termogramas con la utilización del DMTA, obteniendo con esta técnica señales asimétricas y más anchas, en tan δ , que las correspondientes a cada polímero por separado, lo que confirma los resultados obtenidos mediante DSC. Concluyen por tanto que el PVC es inmiscible con el PMMA isotáctico en cualquier composición, mientras que es parcialmente miscible con el sindiotáctico hasta concentraciones del 60% en PMMA, y lo atribuyen a las distintas estructuras de estos polímeros. Otros autores obtienen resultados similares.⁶³

En otros casos⁶⁴ se encuentra que las muestras que contienen menos de un 50% en PVC presentan dos T_g en los termogramas obtenidos mediante DSC. Con el DMTA observan que el pico correspondiente a la transición vítrea es mayor que el equivalente de los polímeros por separado, y considera que es debido a que los picos están muy próximos entre sí y se solapan.

Existen ejemplos donde mediante DSC se obtiene una única T_g , si bien los filmes obtenidos no son transparentes.⁶⁰ Y también se dan casos en los que las mezclas estudiadas mediante DSC resultan totalmente miscibles,^{10,13,65} o totalmente inmiscibles.⁶⁶

Mediante DMTA⁶⁷ también se obtienen sistemas miscibles e inmiscibles, dependiendo del método de polimerización o de mezcla de los polímeros.

Los espectros FTIR⁴⁸ revelan que el sistema es inmiscible, ya que presentan todas las señales características del PVC y el PMMA por separado, y no hay nada que indique la existencia de nuevos enlaces químicos o interacciones. En otros casos, como veremos más adelante se encuentra justamente lo contrario.

Los estudios teóricos realizados para determinar la miscibilidad de los dos polímeros se han realizado siguiendo la teoría PRISM,⁶⁸ partiendo de la suposición de que la miscibilidad depende en gran medida de la tacticidad de ambos polímeros, de las diferentes energía de interacción y de los cambios conformacionales después de la mezcla.^{26,28,29,58,62,69-73}

La teoría PRISM representa cada molécula del polímero como una serie de puntos de interacción, siendo cada uno de ellos un átomo o un pequeño grupo de ellos. A través de este método se llegan a establecer dos aspectos importantes: en las cadenas poliméricas sindiotácticas existe un mayor número de enlaces trans que en las iso o atácticas, se trata por tanto de conformaciones localmente más abiertas y con mayor capacidad para contactar con los puntos reactivos de otros polímeros; y la rigidez de la cadena. Comparando estos dos aspectos concluyen que el PMMA sindiotáctico es el más miscible con el PVC, independientemente de su tacticidad, si bien este efecto es más pronunciado con el PVC isotáctico, el más miscible con cualquier PVC.^{26,68,74} El PMMA isotáctico presenta una estructura helicoidal, donde los grupos éster están rotados de modo que son menos accesibles para las posibles interacciones entre los dos polímeros,⁷⁵ mientras que el sindiotáctico es trans planar.^{76,77} Queda por tanto claro que las variaciones en la tacticidad del PMMA implican variaciones en la flexibilidad de la cadena.^{26,78-84} Por otro lado, otros estudios teóricos indican que la mezcla es más miscible cuanto mayor es el contenido en PVC debido a las interacciones C-H...O entre el C α -H del PVC y el C=O del PMMA.⁶²

A través del FTIR se observan interacciones entre el grupo carbonilo del PMMA con los átomos de H del grupo CHCl del PVC, en concreto con el H α .^{13,31,59-61,78-89} Se detecta un desplazamiento de la banda de absorción del carbonilo de 1735 a 1732 cm^{-1} acompañado de un cambio de la anchura a media altura de la banda de vibración, que pasa por un máximo conforme el contenido de PMMA aumenta (aproximadamente al 60%), indicando diferentes niveles de energía para el enlace C=O. Al mismo tiempo la intensidad relativa de la banda C=O con respecto a la de absorción de CH_2 (1630-1417 cm^{-1}) pasa por un mínimo en función de la composición.⁶³ La desviación observada (entre 3,5 y 3,6 cm^{-1}) indica que la miscibilidad entre el PVC y el PMMA se debe a la interacción específica de los grupos indicados.⁸⁶ El desplazamiento de la señal va a ser proporcional a la fuerza de la interacción.⁹⁰ Pero lo que el FTIR no desvela es como la intensidad de las interacciones puede variar en función de las mezclas.

Por otro lado, en el caso de las bandas de tensión del grupo carbonilo, debido a la alta masa del oxígeno y la gran rigidez del enlace, se obtiene una nueva banda que permite no solo la identificación de los grupos asociados y no asociados, sino también su cuantificación. De la deconvolución de las bandas se obtienen dos contribuciones, una correspondiente al grupo carbonilo no asociado (1733-1737 cm^{-1}) y la otra a los grupos que si están asociados (1720-1723 cm^{-1}). En los FTIR de las mezclas inmiscibles solo se observa la contribución de los grupos no enlazados.⁸⁶

Trabajando con los calores de mezcla^{62,66} se deduce que los sistemas son miscibles para concentraciones de grupos C=O intermedias, dado que existen dos contribuciones al calor de mezcla, la de las interacciones específicas (favorable), y la de las interacciones dispersivas (desfavorable). Las interacciones específicas dependen de la concentración de grupos interactuantes, y las fuerzas dispersivas se pueden dar en términos de los parámetros de solubilidad de los dos componentes. En el PMMA la contribución de las fuerzas dispersivas es mayor. Por tanto, a partir de esto se puede deducir que no todos los grupos C=O tienen la misma capacidad de interacción, lo que puede deberse a efectos estéricos que impiden la accesibilidad de los grupos reaccionantes.

Estos resultados⁶⁶ no son del todo exactos, ya que dan como miscibles algunas mezclas que realmente no lo son, ya que no se han considerado ciertos efectos, como la energía libre de mezcla, la entropía combinatorial,...

Si se tiene en cuenta el volumen libre de ambos polímeros, siendo el del PMMA mayor que el del PVC ($115,6 \text{ \AA}^3$ frente a 72 \AA^3),¹³ ya que el monómero de PMMA tiene dos grupos ($-\text{CH}_3$ y $-\text{COOCH}_3$) que lo hacen más voluminoso y rígido en comparación con el PVC, esto hace que el PVC se pueda acomodar a las cavidades del PMMA, pero no al revés, por tanto la miscibilidad aumenta a porcentajes bajos de PVC. Así podemos observar que al aumentar el porcentaje de PVC el tamaño disminuye, pero no lo hace de un modo lineal, sino que se desvía negativamente hasta contenidos del 50% en PVC y positivamente después. La desviación negativa se debe a que las cadenas se compactan, lo que implica interacciones específicas entre el PVC y el PMMA, y las positivas pueden deberse a una separación de fases.

En cambio otros trabajos en FTIR¹³ donde consideran el volumen libre de ambos polímeros, indican que la magnitud de las interacciones depende de la composición y es más efectiva para mayores concentraciones de PVC.

Para otros autores^{8,44,63,91-93} el grupo éster del PMMA actúa como aceptor de protones, mientras que los átomos de H α del PVC son grupos dadores (débiles) de protones. Se trata por tanto de dos polímeros complementarios en los que es altamente probable que se den interacciones dipolo-dipolo, especialmente con el PMMA sindiotáctico, donde no parece que esté presente el enlace de H. En otros casos⁹⁴⁻⁹⁶ parece más razonable considerar la existencia de interacciones ácido-base de Lewis, en las que el átomo de O del grupo carbonilo actúa como dador de electrones (base de Lewis) y puede formar enlaces ácido-base con los puntos aceptores de electrones de las moléculas de PVC.

Asimismo, también se indica que la miscibilidad va a depender de la cloración del PVC, que va a disminuir conforme aumente el contenido en cloro. Los espectros FTIR obtenidos⁹⁷ no reflejan ninguna influencia de las interacciones específicas, por lo tanto estas deben ser muy pequeñas en número, probablemente debido a impedimentos estéricos.

También se cuestiona que la interacción entre el PMMA y el PVC se debe al grupo C=O,⁹⁷ para ello se sustituye el átomo de H por D sin que se observe ningún tipo de variación en sus determinaciones.

Mediante FTIR se ha observado⁸⁹ el desplazamiento de la banda C-Cl de 704 a 693 cm⁻¹, indicativo de la interacción del átomo de Cl con el H β de los ésteres.

Y por último, algunos autores^{10,26,61} determinan el LCST en función de la tacticidad. Para el PMMA atáctico es de 190 °C, por encima de esta temperatura se produce la separación de fases en sistemas con más del 60% de PMMA, siendo el sistema homogéneo por debajo de esa temperatura. Para el PMMA sindiotáctico el LCST es de 230 °C, lo que sugiere una mayor miscibilidad, y para el isotáctico es de 165 °C. Parece por tanto que el LCST depende fuertemente de la tacticidad del sistema. La separación de fases parece deberse a que la contribución del volumen libre en la mezcla aumenta con la temperatura y disminuye la de las interacciones.⁷⁴ Algunos de estos autores²⁶ observan además que si se enfría la muestra una vez superada la LCST el sistema no vuelve a homogeneizarse. Esto indica que el LCST determinado por ellos es superior al real⁶¹ de modo que al enfriar siguen estando por encima del LCST real. Una vez optimizado el sistema de determinación de la temperatura LCST verificaron que el sistema vuelve a mezclarse por debajo de esa temperatura. También constataron que el valor de LCST aumenta cuando el peso molecular de los polímeros es menor^{26,61} y con el contenido en cloro.^{32,98}

Queda patente que la tacticidad, las condiciones de mezcla, la polidispersidad, el volumen libre, el disolvente, la temperatura, el sistema de mezcla,... van a afectar enormemente a la miscibilidad de nuestro sistema.^{13,19,61,74,97}

A modo de conclusión podemos indicar que para que se dé la miscibilidad se consideran tres tipos de interacciones:

- enlace de H entre el carbonilo del PMMA y el protón metilénico del PVC.

- interacciones dipolo-dipolo entre el grupo carbonilo del PMMA y el enlace C-Cl del PVC.

- interacciones ácido-base de Lewis entre el O del grupo carbonilo del PMMA, que actúa como dador de electrones, y el H del grupo CHCl del PVC, que actúa como aceptor.

En este capítulo se pretende, a partir de una serie de muestras de PVC y PMMA perfectamente caracterizadas, tanto a nivel macro como microestructural, realizar un estudio en profundidad de su miscibilidad mediante el uso de las técnicas DSC, DMTA y FTIR, con el fin de discernir las discrepancias existentes en la bibliografía, matizando en cada caso sus causas.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

Los polímeros objeto de estudio son PVC sintetizados mediante polimerización en suspensión a 68 °C (polímero X), 60 °C (polímero Y) y 45 °C (polímero Z), en ausencia de aditivos. La caracterización de estos polímeros se ha realizado determinando su peso molecular, y realizando sus espectros de RMN de ^{13}C y FTIR, tal y como se describe en el *Apartado 1.2.1 del Capítulo 1*.

Los PMMA utilizados (V8, V9 y VM) también son comerciales. Estos polímeros se han caracterizado determinando su peso molecular, del mismo modo que para los polímeros de PVC, y realizando sus espectros de RMN de ^1H , utilizando CDCl_3 como disolvente en un espectrómetro Varian UNITY-500 a 50 °C. Los resultados obtenidos se encuentran en la *Tabla 1*, donde $\mathbf{P_r}$ y $\mathbf{P_m}$ son el contenido en diadas \mathbf{r} y \mathbf{m} respectivamente, siendo $\mathbf{P_r} = rr + \frac{1}{2} mr$ y $\mathbf{P_m} = mm + \frac{1}{2} mr$.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de PMMA.

Muestra	RMN ^1H			P_m	P_r	Mn (g/mol)
	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>			
V8	8,39	43,16	48,45	29,97	70,03	45500
V9	15,16	40,86	43,98	35,59	64,41	43100
VM	20,93	37,92	41,15	39,89	60,11	44900

Ambos polímeros (PVC y PMMA) fueron previamente purificados utilizando tetrahidrofurano (THF) purificado (ver *Apartado 1.2.1*) como disolvente y agua como agente precipitante. El precipitado resultante se filtró a través de placa porosa, lavándose con metanol y secándose a vacío.

Las mezclas se realizaron pesando las cantidades correspondientes de cada uno de los polímeros y disolviéndolos en THF purificado. En este caso el agente precipitante era una mezcla agua destilada/metanol al 50% en volumen. El precipitado se filtró a través de placa porosa, lavándolo con metanol y posteriormente se secó a vacío.

Una vez obtenidas las cantidades de muestra necesarias se procede a su estudio mediante DSC, DMTA y FTIR.

Para determinar la T_g de cada muestra mediante DSC se utiliza un calorímetro Mettler TA 3000, tomando muestras cilíndricas prensadas de 8 mm de diámetro y de 10 a 11 mg de peso, introducidas en cápsulas de aluminio y posteriormente selladas. Estas muestras fueron sometidas al siguiente tratamiento térmico: (a) calentamiento a 150 °C durante 10 minutos (para borrar la historia térmica de la muestra), (b) enfriamiento a 30 °C a 10 °C/min, manteniendo la muestra a esa temperatura 2 minutos, (c) calentamiento a 10 °C/min hasta 150 °C permaneciendo la muestra 2 minutos a esta temperatura, (d) enfriando de nuevo hasta 30 °C a 10 °C/min, dejando la muestra 2 minutos, y (e) calentando la muestra hasta 150 °C a 10 °C/min. El modo de determinar la T_g es el mismo que está descrito en el *Apartado 2.2*.

Las medidas mecanodinámicas se han realizado en un Analizador Termomecanodinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la temperatura a varias frecuencias o en función de las frecuencias a diferentes temperaturas.

Para la obtención de las muestras se han preparado filmes por compresión en una prensa de laboratorio Collin, a 1 MPa de presión y a temperaturas de alrededor de 150 °C durante 3-5 minutos, siendo en cada caso las condiciones mínimamente agresivas para evitar la degradación de las muestras. De estos filmes se han recortado probetas rectangulares de 2,2 X 15 mm de anchura y longitud entre mordazas, y espesores comprendidos entre 110-150 µm.

Los ensayos se han obtenido a una amplitud de oscilación de 1 mm en un rango de temperaturas entre -140 °C y 135 °C, a 1, 3, 10 y 30 Hz de frecuencia a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Los espectros infrarrojos se han efectuado a partir de filmes obtenidos por evaporación de disoluciones de los polímeros al 4% en peso en THF y se han registrado en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One de Transformada de Fourier con un láser de referencia He-Ne. El divisor de haz es de KBr y el detector de infrarrojo medio, bien DTGS (sulfato de triglicina deuterado) o LiTaO₃ (tantalato de litio). La resolución utilizada en los espectros es de 2 cm⁻¹ y el número de barridos es 10 por cada muestra, lo que proporciona una muy buena relación señal-ruido. La absorbancia de las bandas se determina a partir de una línea base tangencial.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con la tacticidad de nuestros polímeros y la bibliografía consultada^{26,68,74} *a priori* parece que la miscibilidad del PMMA con el PVC decrecerá de V8 a VM, y la del PVC en PMMA lo hará de X a Z. Por tanto la mezcla más favorable será la V8-X, y la menos favorecida la VM-Z.

Pero como hemos visto en la introducción la miscibilidad depende de la tacticidad y de otros muchos factores. De manera que en este trabajo se han descrito los polímeros objeto de estudio, su tacticidad, sus pesos moleculares, las condiciones de mezcla y los procesos posteriores para la preparación de las muestras para la determinación de sus diferentes propiedades (*Capítulo 1*).

En primer lugar se determina la T_g de todas las muestras mediante DSC, siguiendo el proceso indicado. En la mayoría de las mezclas se obtiene una única T_g , que como ya sabemos no es un dato definitivo para determinar la miscibilidad de nuestros polímeros. A modo de ejemplo se presenta en la *Figura 1* el termograma de una de las mezclas estudiadas.

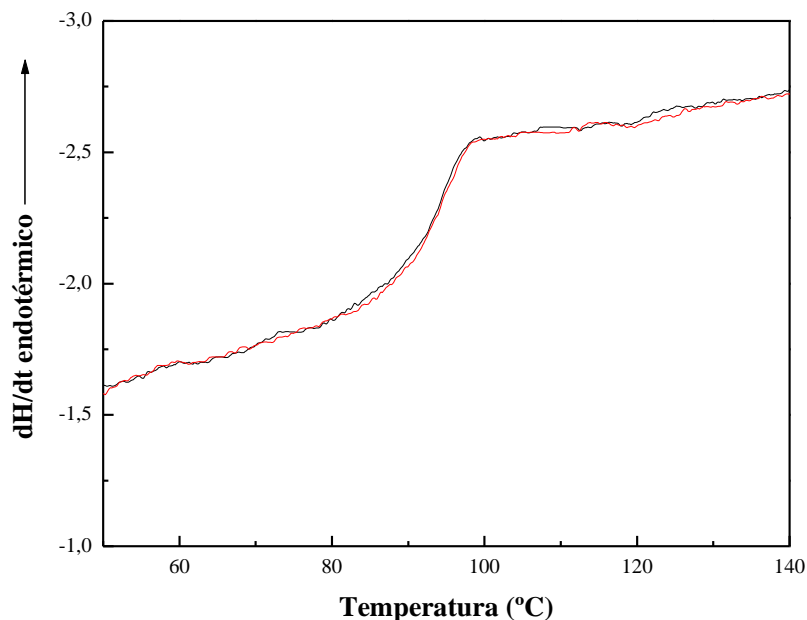


Figura 1. Termograma de la mezcla VM-X 50-50 (con un contenido del 50% en peso de cada polímero).

Ahora bien, la existencia de dos T_g si sería indicativo para determinar la inmiscibilidad de las mezclas. En nuestros polímeros se obtienen algunos termogramas que parecen indicar que algunas mezclas no son miscibles, es el caso de las mezclas V8-

X con un contenido en PMMA superior al 50%, lo que concuerda con los resultados de algunos autores,^{62,63} pero que a su vez va en contra de las predicciones teóricas de miscibilidad en función de la tacticidad,^{26,68,74} que nos indicaban que la mezcla V8-X sería la más favorecida.

Por otro lado, si comparamos la T_g obtenida para cada muestra con la predicha según la ecuación de Fox,⁵ nos encontramos que la primera siempre es superior a la segunda, en todas las mezclas, lo que nos indica la existencia de fuertes interacciones entre los dos polímeros, y por tanto parece señalar hacia su miscibilidad. En la *Figura 2* se representan las dos T_g en función de la composición de PMMA y se puede observar claramente este hecho.

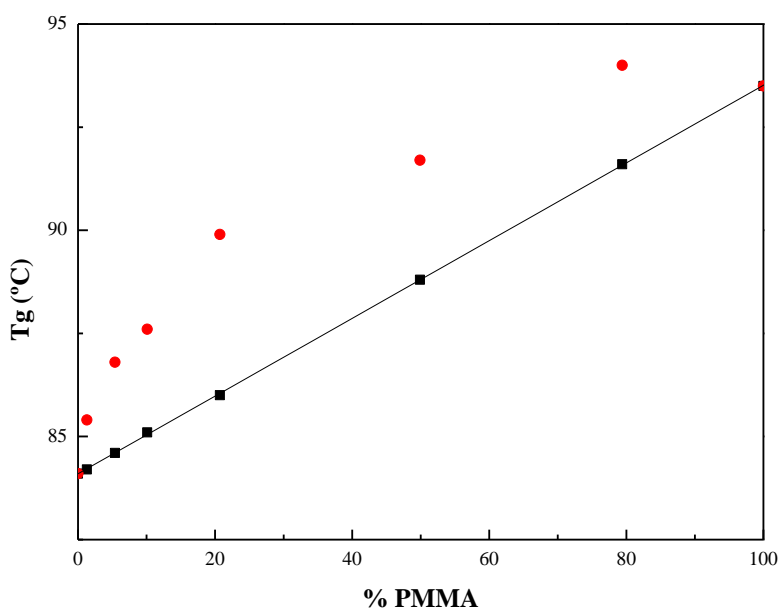


Figura 2. Comparativa, en función del contenido en PMMA: (■) T_g teórica y (●) T_g obtenida mediante DSC para las mezclas VM-Y.

Para poder determinar de un modo más claro la miscibilidad o inmiscibilidad de este par de polímeros vamos a necesitar contrastar nuestros resultados mediante la utilización de otra técnica, en este caso el FTIR, ya que si bien el DMTA es la técnica más

adecuada para determinar la T_g en nuestro caso no es posible, debido a que nuestras muestras se rompen en las inmediaciones de esta.

En los espectros de FTIR realizados no se observa el desplazamiento de la banda de vibración del grupo carbonilo del PMMA atribuido a la formación de enlaces de H con el átomo de H α del grupo CHCl del PVC,^{13,31,59-61,78-89} ni el desplazamiento de la banda C-Cl del PVC por la interacción del átomo de Cl con el H β de los ésteres del PVC.⁸⁹ Asimismo nuestros espectros tampoco tienen la resolución suficiente como para poder observar los posibles cambios conformacionales que se producen en el PVC en su interacción con el PMMA.⁹⁹

En la *Figura 3* se incluyen los espectros de FTIR para una serie de polímeros donde se puede constatar la no existencia de desplazamiento de las bandas indicadas.

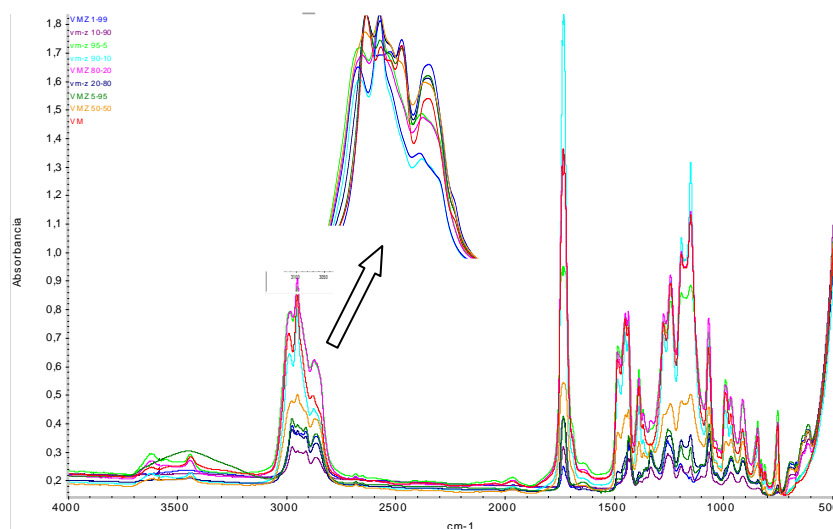


Figura 3. FTIR de la serie VM-Z.

Por último realizamos el estudio DMTA de nuestras muestras, donde podemos observar la relajación β , tal y como se muestra en la *Figura 4*. El comportamiento de la serie de polímeros de esta figura es similar al del resto de las mezclas, en ella podemos ver cómo mientras para las muestras de PMMA y PVC puras únicamente se observa una relajación se pueden ver dos en las mezclas, una de las cuales aparece prácticamente a la misma temperatura a la que se observa el máximo de la relajación β en el PMMA, y la

otra se va desplazando a menores temperaturas conforme aumenta el contenido en PVC en las mezclas, acercándose a la temperatura del máximo de la relajación del PVC.

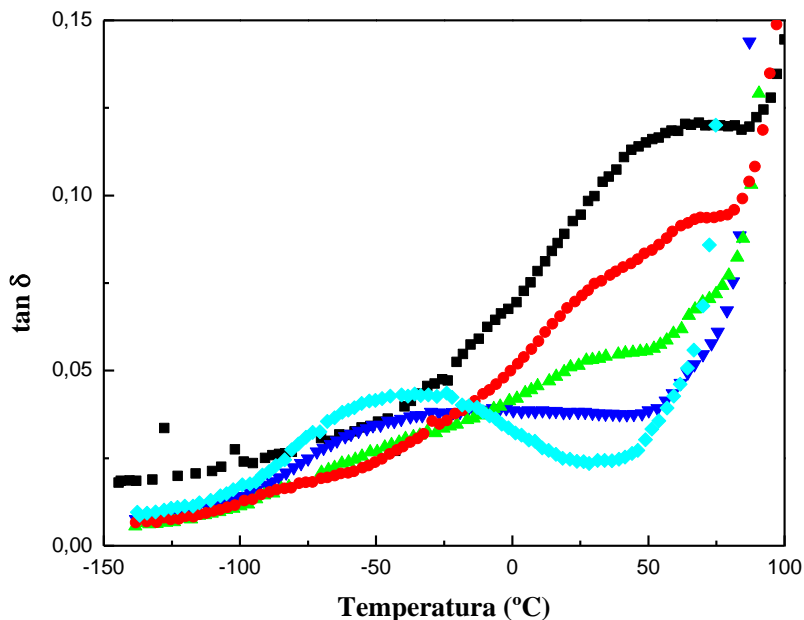


Figura 4. Tangente de pérdida ($\tan \delta$) de la relajación β (a 10 Hz) de la serie V8-Z: (■) V8, (●) V8/Z 80/20, (▲) V8/Z 50/50, (▼) V8/Z 20/80 y (◆) Z

4.4 CONCLUSIONES

En primer lugar se debe indicar que en la bibliografía, tal y como se ha indicado en la Introducción existen resultados que confirman la miscibilidad del PVC y el PMMA, y otros que confirman justamente lo contrario. Todo parece depender en una gran medida de todas las variables del sistema y de su mezclado.

En nuestro caso nuestros resultados en un principio también parecen ser contradictorios, pero tras un minucioso estudio de ellos parece existir una explicación satisfactoria.

Los termogramas obtenidos mediante DSC presentan en algunas de las muestras la existencia de dos T_g y por tanto indican su inmiscibilidad, a pesar de que todos los filmes utilizados para los ensayos de DMTA y de FTIR, preparados mediante prensado y por evaporación del disolvente, respectivamente, eran transparentes y homogéneos. Al mismo tiempo las T_g obtenidas han resultado mayores a las teóricas, lo que indica justamente lo contrario, ya que esta desviación positiva es indicativa de interacciones entre los distintos polímeros.⁶⁻⁸

Pero la existencia de estas interacciones no ha sido refrendada por los espectros FTIR realizados, donde no se observó ningún desplazamiento ni ensanchamiento de las bandas implicadas en las posibles interacciones entre los polímeros. Esto nos lleva a concluir que las interacciones que tienen lugar son tan débiles que la sensibilidad del equipo utilizado es incapaz de detectarlas.

Y por último los resultados de DMTA nos muestran la existencia en las mezclas de dos relajaciones β . Una de ellas aparece prácticamente a la misma temperatura que la del PMMA puro, mientras que la otra se va desplazando a menores temperaturas conforme el contenido en PVC aumenta, aproximándose a la temperatura del máximo de la relajación del PVC, al tiempo que la intensidad de la primera relajación, la que aparece a temperaturas mayores, disminuye. Esto sugiere que en la mezcla de los polímeros existen dos dominios, uno correspondiente al PMMA y otro al PVC. La parte correspondiente al PMMA parece no estar afectada por el PVC ya que su relajación continúa apareciendo a la misma temperatura que en el polímero de partida, pero la parte del PVC si se ve influenciada por la presencia del PMMA, ya que cuanto mayor es el contenido en PMMA la relajación se desplaza a mayores temperaturas, esto parece indicar que existe algún tipo de interacción entre ambos polímeros que impide o restringe en cierta medida el movimiento de las partes de la cadena de PVC asociadas con la relajación β provocando que esta se produzca a mayores temperaturas.

Esto es concordante con los resultados que consideraban los volúmenes libres de cada uno de los polímeros¹³ de modo que las moléculas de PVC podrían acomodarse en las cavidades de las cadenas de PMMA, lo que explicaría por una lado la debilidad de las interacciones entre los polímeros, no detectadas mediante FTIR, y por otro lado la

influencia del PMMA en el aumento de la temperatura para la relajación β del PVC al limitar la capacidad de movimiento de las cadenas de PVC ocluidas en este.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. D. Sheldon, Composite Polymeric Materials, Elsevier Publishing Co. Inc., 1982, New York, p. 145.
2. M. Matsuo, C. Nozaki, Y. Jyo, Polym. Eng. Sci., 1969, 9, 197.
3. W. J. MacNight, J. Stoelting, F. E. Karasz, Adv. Chem. Ser., 1971, 99, 15.
4. S. Kraise, Polymeric Blends, D. R. Paul, S. N. Newman Eds., Academic Press Inc., 1978, London, p. 15.
5. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1956, 1, 123.
6. F. E. Karasz, W. J. MacNight, Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 2, Problems in Compatibility Studies, Plenum Press, 1977, New York, p. 149.
7. C. K. Sham, D. J. Walsh, Polymer, 1987, 22, 804.
8. S. Shen, J. M. Torkelson, Macromolecules, 1992, 25(2), 721.
9. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 1952, 2, 493.
10. J. F. Parmer, L. C. Dickinson, J. C. W. Chien, R. B. Porter, Macromolecules, 1989, 22, 1078.
11. J. R. Pennachia, E. M. Pearce, T. K. Kwel, B. J. Pulken, J. P. Chen, Macromolecules, 1986, 19, 973.
12. M. J. Brekner, H. A. Schneider, H. I. Cantow, Makromol. Chem., 1988, 189, 2085.
13. G. N. Kumaraswamy, C. Ranganathaiah, Polym. Eng. Sci., 2006, 46(9), 1231.
14. D. J. Hourston, F. U. Shafer, Polymer, 1996, 37(16), 3521.
15. M. M. Coleman, P. C. Painter, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 1977, C16, 197.
16. J. J. Schmidt, J. A. Gardella, L. Salvati, Macromolecules, 1989, 22, 4489.
17. R. Paladhi, R. P. Sing, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 1559.
18. E. G. Crispim, I. T. A. Schuquel, A. F. Rubira, E. C. Muniz, Polymer, 2000, 41(3), 933.
19. B. Albert, R. Jerome, D. Teyssie, G. Smith, N. G. Boyle, V. J. McBrierty, Macromolecules, 1985, 18, 388.
20. G. Kogler, P. A. Mirau, Macromolecules, 1992, 25, 598.
21. W. Wu, X. Luo, D. Ma, Eur. Polym. J., 1999, 35, 388.
22. B. Albert, R. Jerome, D. Teyssie, D. Baeyens-Volant, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1986, 24, 2577.
23. Y. Zhao, R. E. Prud'homme, Macromolecules, 1990, 23, 713.

24. A. Wlochowicz, J. Janicki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 38, 1469.
25. J. Janicki, A. Wlochowicz, S. Rabiej, *Acta Polymerica*, 1986, 37(4), 229.
26. E. J. Vorenkamp, G. TenBrinke, J. G. Meijer, H. Jagar, G. Challa, *Polymer*, 1985, 26, 1725.
27. G. Beaucage, R. S. Stein, R. Koningsveld, *Macromolecules*, 1993, 26, 1603.
28. E. M. Woo, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1984, 71, 137.
29. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, *Macromolecules*, 1988, 21, 2988.
30. I. Kaya, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1999, 38(2), 385.
31. O. Olabisi, *Macromolecules*, 1975, 8(2), 316.
32. D. J. Walsh, G. L. Cheng, *Polymer*, 1982, 23, 1965.
33. B. Schneier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 3175.
34. Z. Sun, W. Wang, Z. Fung, *Eur. Polym. J.*, 1992, 28, 1259.
35. A. K. Kulshreshtha, B. P. Singh, Y. N. Sharma, *Eur. Polym. J.*, 1988, 24, 29.
36. A. K. Kulshreshtha, B. P. Singh, Y. N. Sharma, *Eur. Polym. J.*, 1988, 24, 33.
37. K. K. Chee, *Eur. Polym. J.*, 1990, 26, 423.
38. F. H. Sawsa, *Cairo Univ.*, 1993.
39. Y. P. Singh, R. P. Sing, *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 201.
40. P. Zhu, H. Yang, S. Wang, *Eur. Polym. J.*, 1998, 34, 91.
41. Y. Pan, R. Cheng, F. Xue, W. Fu, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 1703.
42. Z. Pingping, *Eur. Polym. J.*, 1997, 33(3), 411.
43. A. V. Rajulu, R. L. Reddy, S. M. Raghavendra, A. Akheel Ahmed, *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, 1983.
44. S. Ramesh, A. H. Yahaya, A. K. Arof, *Sol. State Ionics*, 2002, 148, 483.
45. E. Yilmaz, O. Yilmaz, H. Caner, *Eur. Polym. J.*, 1996, 32, 927.
46. H. Zhou, M. L. Xiang, W. J. Chen, M. Jiang, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 809.
47. Z. Pingping, Y. Haiyang, Z. Yiming, *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, 915.
48. K. Aouachria, N. Belhaneche-Bensemra, *Polym. Test.*, 2006, 25, 1101.
49. S. L. Abd-El-Messieh, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2003, 42(1), 153.
50. T. Sato, Y. Tsujita, A. Takizawa, T. Kinoshita, *Macromolecules*, 1991, 24(1), 158.
51. R. Bada, M. A. Pérez Jubindo, L. A. De, M. R. Fuente, *Mater. Chem. Phys.*, 1987, 18(4), 359.
52. A. Kanapitsas, P. Pissis, A. G. Estrella, *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, 923.
53. J. Mijovic, C. D. Han, H. Luo, *Polym. Eng. Sci.*, 1982, 22, 234.

54. A. F. Younan, S. L. Abd-El-Messieh, A. A. Gaiser, J. Appl. Polym. Sci., 1988, 70, 2061.
55. M. G. Mohamed, S. L. Abd-El-Messieh, S. S. El-Sabbah, A. F. Younan, J Appl. Polym. Sci., 1998, 69, 775.
56. A. L. G. Saas, S. J. El-Sabbagh, J. App. Polym. Sci., 2001, 79, 60.
57. S. Bastida, J. J. Eguiazabal, J. Nazabal, Polym. Test., 1993, 12, 54.
58. J. Vanderschueren, A. Janssens, M. Ladang, J. Niezette, Polymer, 1982, 23, 395.
59. J. W. Barlow, D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 1981, 21(15), 290.
60. J. S. McKeown, D. J. Walsh, Polymer, 1980, 21(11), 1330.
61. H. Jager, E. J. Vorenkamp, G. Challa, Polym. Commun., 1983, 290, 24.
62. J. W. Schurer, A. D. Boer, G. Challa, Polymer, 1975, 16, 201.
63. E. Fekete, E. Foldes, B. Pukansky, Eur. Polym. J., 2005, 41, 727.
64. V. D. Deshpande, U. Singh, J. Appl. Polym. Sci., 2006, 101, 624.
65. W. F. Lee, C. C. Lay, J. Appl. Polym. Sci., 1997, 66, 761.
66. J. N. Razinskaya, B. P. Shtarkman, L. I. Butayaba, B. S. Tyves, M. N. Shlykova, Vysokomol. Soedin, 1979, A21, 1860.
67. D. J. Walsh, G. L. Cheng, Polymer, 1984, 25, 499.
68. J. D. Honeycutt, Macromolecules, 1994, 27, 5377.
69. E. Lemieux, R. E. Prud'homme, R. Forte, R. Jerome, P. Teyssie, Macromolecules, 1977, 10, 681.
70. E. Roerdnik, G: Challa, Polymer, 1978, 19, 173.
71. E. John, T. Tree, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1990, 28, 385.
72. C. Silvestre, S. Cimmino, E. Martuscelli, F. E. Karasz, W. J. MacNight, Polymer, 1987, 28, 1190.
73. E. Lemieux, R. E. Prud'homme, R. Forte, R. Jerome, P. Teyssie, Macromolecules, 1990, 23, 2183.
74. E. Lemieux, R. E. Prud'homme, R. Forte, R. Jerome, P. Teyssie, Macromolecules, 1988, 21, 2148.
75. H. Tadokoro, Y. Chatani, H. Kusanagi, M: Yokoyama, Macromolecules, 1970, 3, 441.
76. F. P. Grigoreva, T. M. Birshtein, Y. Y. Gotliv, Vysokomol. Soedin, 1967, 9, 580.
77. J. Dybal, J. Stokr, B. Schneider, Polymer, 1983, 24, 971.
78. P. C. Painter, M. M. Coleman, P. Park, Macromolecules, 1988, 21, 66.
79. M. M. Coleman, J. Zarian, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, 17, 837.

80. J. P. Sheridan, D. E. Martire, Y. B. Tewary, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 3294.
81. J. P. Sheridan, D. E. Martire, F. P. Banda, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 4788.
82. H. L. Liao, D. E. Martire, J. P. Sheridan, Anal. Chem., 1973, 45, 2087.
83. D. R. Paul, J. W. Barlow, Macromol. J., Sci., Rev. Macromol. Chem., 1980, 18(1), 109.
84. R. E. Prud'homme, Polym. Eng. Sci., 1982, 22, 90.
85. N. Belhaneche-Bensemra, A. Bedda, Ann. Chem. Sci. Mater., 2001, 26(3), 203.
86. N. Belhaneche-Bensemra, B. Belaabed, A. Bedda, Macromol. Symp., 2002, 180, 203.
87. N. Belhaneche-Bensemra, B. Belaabed, A. Bedda, Macromol. Symp., 2003, 202, 151.
88. I. A. Katime, L. Parapa, E. Meaurid, C. Cesteros, Des. Polym. Sci., 1992, 1, 92.
89. R. Chakrabarti, M. Das, D. Chakraborty, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 93, 2721.
90. J. J. Ziska, J. W. Barlow, D. R. Paul, Polymer, 1981, 22, 918.
91. R. L. Adelman, I. M. Klein, J. Polym. Sci., 1958, 31, 77.
92. C. Mario, M. A. Gómez, J. G. Fatou, A. Etxeberria, M. M. Elorza, J. J. Irvin, Eur. Polym. J., 1993, 29, 1477.
93. O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, Academic Press, New York.
94. A. Garton, M. Aubin, R. E. Prud'homme, J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed., 1983, 21, 45.
95. D. F. Varnell, E. J. Moskala, P. C. Painter, M. M. Coleman, Polym. Eng. Sci., 1983, 23, 658.
96. F. M. Fowkes, D. O. Tischler, J. A. Wolfe, L. A. Lannigan, C. M. Ademu-John, M. J. Halliwell, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1984, 22, 547.
97. E. J. Vorenkamp, G. Challa, Polymer, 1988, 29, 86.
98. D. J. Walsh, L. Shi, Z. Chai, Polymer, 1981, 22, 1005.
99. M. Theodorou, B. Jasse, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 1983, 21, 2263.

CAPÍTULO 5

EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS CARGAS ELÉCTRICAS MEDIANTE TS (THERMAL STEP)

5.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de las cargas de un electrete producido durante un proceso de polarización se puede llevar a cabo considerando la distribución de energías del mecanismo de polarización y/o la distribución espacial de la carga activada.¹⁻³

Estos métodos para determinar las cargas espaciales están basados en aplicar estímulos no homogéneos a muestras que contienen cargas espaciales y medir la corriente o el voltaje respuesta a estos estímulos. Las muestras no se descargan por estos métodos, y por tanto se pueden repetir las medidas tantas veces como se considere necesario.

La interpretación de los resultados no es sencilla, por un lado las cargas producidas durante la polarización se pueden deber a muchos procesos macroscópicos: polarización dipolar inducida, alineación de dipolos permanentes, migración de iones o vacantes iónicas y consiguiente atrapamiento, e inyección de cargas desde los electrodos.⁴

La razón se debe a que los procesos de relajación implicados son complejos y no se pueden describir en función de un único tiempo de relajación, sino en términos de distribución de tiempos de relajación o energías de activación.

Existen varios métodos para determinar el origen de los picos en función de parámetros de polarización⁵ y naturaleza del electrodo,⁶ así como diversas técnicas para estudiar la distribución de cargas,⁷⁻¹² que consisten en perturbar temporalmente el equilibrio de las cargas y medir el pulso de la corriente resultante en un circuito externo, siendo el del salto térmico (TS) uno de los métodos más recientemente desarrollados,^{9,13,14} método muy sensible y reproducible.

El método TS desarrollado por Toureille en el Laboratorio de Electroquímica de Montpellier consiste en aplicar un salto térmico, una onda térmica, a una muestra de material aislante que contiene cargas espaciales. La muestra que contiene las cargas libres (que denominaremos Q_i) en su interior (en la posición X_i), se coloca entre dos electrodos metálicos o semiconductores y es cortocircuitada. En ausencia del salto

térmico el sistema (formado por la muestra, los electrodos y el cable conductor) está eléctricamente equilibrado, por tanto las cargas imagen (Q_1 y Q_2) aparecerán en los electrodos, y la carga total del sistema será nula ($Q_i + Q_1 + Q_2 = 0$).

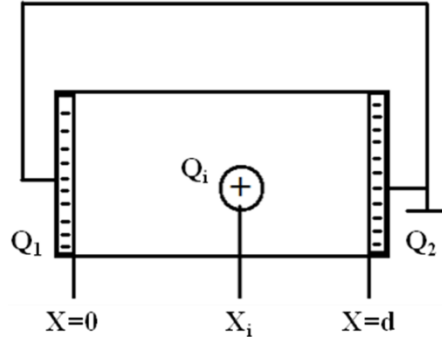


Figura 1. Principio del método TS en condiciones de cortocircuito. Muestra en equilibrio a T_0 .

Cuando se aplica un salto térmico ΔT a una de las caras de la muestra se rompe el equilibrio electrostático del sistema, debido a una contracción (o expansión) de la muestra que provoca un ligero movimiento (reversible) de sus cargas de espacio y la variación de la permitividad del material aislante con la temperatura, caracterizado por:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT}; \alpha_d = \frac{1}{x} \frac{dx}{dT}$$

, donde el coeficiente α_ε es la variación térmica de la permitividad y α_d es el coeficiente de dilatación lineal del material.

Cuando el sistema tiende a reequilibrarse las cargas imagen en los electrodos tienden a redistribuirse, por tanto se da un transporte de cargas de un electrodo al otro. Esto da lugar a una corriente externa que viene dada por:^{9,15}

$$I(t) = -\alpha C \int_0^d E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx$$

donde d es el espesor de la muestra, α es una constante del material relacionada con su contracción (o expansión) y la variación de su permitividad con la temperatura ($\alpha = \alpha_d - \alpha_\varepsilon$),

C es la capacitancia de la muestra, $E(x)$ es la distribución en la muestra del campo eléctrico remanente, y $\Delta T(x,t)$ es la distribución de temperaturas en la muestra: $\Delta T(x,t) = T(x,t) - T_0$, siendo T_0 la temperatura de la muestra antes de aplicar el salto térmico.

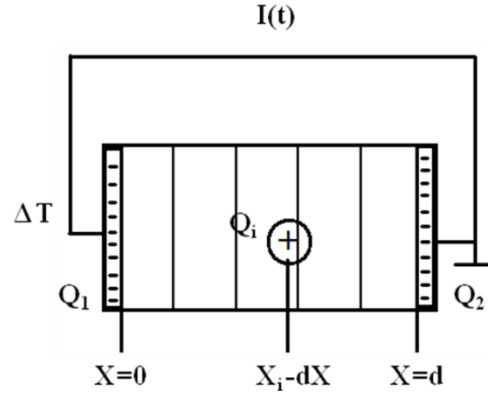


Figura 2. Principio del método TS en condiciones de cortocircuito. Muestra durante la aplicación del TS.

La corriente es recogida y procesada digitalmente utilizando algoritmos deconvolutivos para encontrar la distribución de los campos eléctricos remanentes $E(x)$. Entonces, aplicando la ecuación de Poisson:

$$\rho(x) = \varepsilon \frac{\partial E(x)}{\partial x}$$

donde ε es la permitividad de la muestra, se puede calcular la distribución de densidad de cargas espaciales de la muestra.

El contacto entre el intercambiador de calor y la muestra no es perfecto, por lo tanto se atenúa y retrasa el salto térmico. Este efecto se tiene en cuenta trabajando con el denominado espesor equivalente $(X_0)^{15}$ que hace que el espesor total sea X_0+d . El campo eléctrico remanente en X_0 es obviamente considerado nulo. Por lo tanto los límites de la integral para el cálculo de la intensidad de la corriente deben ser reemplazados:

$$I(t) = -\alpha C \int_{X_0}^{X_0+d} E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx$$

El espesor equivalente (que no es un parámetro físico) es el modo adecuado para tener en cuenta que la muestra no está sujeta a un salto térmico ideal.

El TS puede ser acoplado a otras técnicas, como por ejemplo las corrientes de descarga térmicamente estimuladas (TSDC),¹⁶ de manera que se obtiene información complementaria sobre la distribución de cargas: la distribución energética y la espacial.

En trabajos anteriores de nuestro grupo, midiendo las cargas espaciales mediante TS para PVC de distintas tacticidades, se ha constatado la diferencia en la distribución de estas, observándose por una parte que la amplitud de cargas es mayor en el cátodo que en el ánodo, lo que es indicativo de inyección de cargas desde el ánodo, y por otro que estas aumentaban sustancialmente con el contenido de tetradas *mmr* al final de secuencias isotácticas.¹⁷ Siendo las secuencias *mmr* y *mmmmrx* ($x=r$ o m) las trampas para las cargas espaciales, cuya clase y estabilidad dependen de la naturaleza conformacional de dichas secuencias.¹⁷⁻²²

Parece ser que la acumulación de cargas espaciales ocurre preferentemente en puntos de mayor volumen libre y movilidad local, como son las secuencias *mmr*, y en menor extensión las *rrmr* terminales de secuencias sindiotácticas.^{23,24} En concreto *mmr* bajo la conformación GTTG⁻TT presenta un mayor volumen libre, alta movilidad y poca capacidad para interaccionar con otras cadenas en comparación con la otra conformación posible en *mmr*, la GTGTTT,²⁵⁻²⁷ esto hace que los dipolos C-Cl sean muy sensibles a la polarización y por tanto inducen una amplitud de cargas de espacio en cada electrodo, esta conformación está íntimamente relacionada con las cargas de polarización.^{18,19}

La movilidad de los dipolos puede estar influenciada por la naturaleza y longitud de las secuencias tácticas de la cadena. Las secuencias isotácticas presentan una conformación helicoidal, en cambio la sindiotáctica, todo trans, facilita la existencia de enlaces de Hidrógeno y por consiguiente restringe la movilidad de los dipolos.²⁸ Por el contrario la conformación GTGTTT es más sensible a la inyección de cargas espaciales de los electrodos, en particular del ánodo.²⁹⁻³¹

Trabajando con PVCs de diferente tacticidad y modificados químicamente con tiofenolato sódico mediante una reacción de sustitución nucleófila, cuyos mecanismos y su efecto sobre la distribución de la tacticidad de los polímeros ha sido ampliamente detallada en el *Capítulo 1* de este trabajo, se ha constatado que la amplitud de la distribución de las cargas espaciales disminuye conforme el grado de sustitución aumenta,^{17,18} efecto más marcado en las proximidades del cátodo, indicando este hecho que las cargas espaciales, a diferencia de las derivadas de la polarización de los dipolos permanentes, contribuyen a la distribución observada.¹⁶ Por otro lado, la disminución en las cargas espaciales es particularmente abrupta para grados bajos de sustitución, lo que concuerda con la eliminación de *mmr* bajo la conformación GTTG·TT.

Se observó además que la intensidad de las señales decrece rápidamente hasta conversiones del 1,1%, posteriormente disminuye pero más lentamente hasta el 7% de conversión para llegar después a un periodo estacionario,¹⁸ comportamiento atribuido a la desaparición de las estructuras *mmr* bajo la conformación GTTG·TT al final de secuencias isotácticas en la primera etapa, posteriormente a la desaparición de las conformaciones GTGTTT y finalmente a la desaparición simultánea de las estructuras *mmr* restantes y *rrmr* al final de secuencias sindiotácticas, en el periodo estacionario.

Continuando con el PVC, el siguiente paso fue trabajar con este polímero tras el estirado de sus cadenas. Mediante FTIR se ha verificado¹⁹ que durante el estirado tiene lugar el siguiente cambio conformacional: GTTG·TT \rightleftharpoons GTGTTT, ya que además implica un alargamiento de la cadena.

En la sustitución nucleófila (modo en el que se obtiene los diferentes PVC de microestructura controlada) se sustituyen átomos de cloro por el nucleófilo, lo que influirá en las cargas espaciales, en el caso del estirado únicamente se produce un reordenamiento de las cadenas, un cambio de conformación, que en este caso es irreversible.

Con el estirado la densidad de cargas en la muestra disminuye, por lo tanto la polarización disminuirá, pero dado que el número de dipolos es el mismo, lo que debe cambiar es su capacidad de orientarse en el filme. Así, los resultados obtenidos para el PVC estirado son similares en forma a las del PVC modificado, pero las intensidades en

este caso son mayores en el ánodo que el cátodo, debido a la aparición de cargas de inyección que se asume que son compensadas por las de polarización al aplicar el TS.⁹ Si bien las intensidades indican que la sustitución nucleófila y la orientación de las cadenas son procesos de efecto inverso, a su vez ponen de manifiesto que las conformaciones GTTG⁻TT son las principales estructuras responsables de las cargas espaciales en el PVC.^{19,32,33}

Otra serie de trabajos se basaron en el estudio del PVC hidrogenado. En este caso las curvas de intensidad obtenidas mediante TS muestran la misma forma, independientemente del grado de hidrogenación en el ánodo y el cátodo, lo que si se observa son, con el grado de hidrogenación, tres etapas en la variación de la intensidad: en la primera etapa la intensidad disminuye en los dos electrodos hasta una hidrogenación del 1,3%, posteriormente se mantiene un estado estacionario, hasta el 9,4%, para finalmente ver como la intensidad aumenta fuertemente. Estos tres procesos observados están de acuerdo con los cambios en la microestructura durante la reacción de hidrogenación,³⁴ al tiempo que explican las diferencias encontradas con respecto a la sustitución nucleófila.^{35,36}

La reacción de hidrogenación también implica un aumento en la capacidad de los enlaces C-C para rotar y apartarse de una conformación estable todo trans (existente cuando se tienen tres grupos CH₂ consecutivos) y una fuerte disminución en el contenido dipolar (sustitución de átomos de Cl por H). Estos efectos son más importantes a porcentajes de conversión altos, donde aparecen triadas de polietileno, secuencias de al menos 6 grupos CH₂.

Estos cambios en la microestructura equilibran la disminución del volumen libre y la movilidad local, mismo efecto que se da en la sustitución nucleófila a altas conversiones, donde la reacción a través de *rrmr* prevalece sobre *mmr*.¹⁸ En este caso el estado estacionario parece deberse, además de a los cambios en la microestructura, a dos procesos con efectos contrarios. De acuerdo con el mecanismo de hidrogenación:³⁴ un proceso es la eliminación de *mmr*, al igual que en la sustitución nucleófila la reacción de hidrogenación tiene lugar de forma estereoselectiva, lo que provoca que la intensidad disminuya; y el otro es la sustitución de grupos CHCl por grupos CH₂, donde a diferencia del proceso de sustitución nucleófila el grupo que sustituye al cloro es muy diferente. Este

segundo proceso compensaría la disminución de la intensidad del primero, justificando por tanto la existencia de la etapa estacionaria.

Las desviaciones del estado estacionario se asignan a la superioridad de la microestructura composicional frente a la tacticidad en el atrapamiento de cargas, una vez que las estructuras *mmr* adyacentes a secuencias isotácticas largas (bajo la conformación GTTG-TT o GTGTTT) desaparecen por efecto de la hidrogenación.³⁴ Los resultados muestran por tanto que las secuencias de polietileno resultantes de la hidrogenación, incluso a bajas concentraciones, afectan al comportamiento de las cargas espaciales.^{17,19}

La distribución de cargas espaciales en el PVC hidrogenado consiste en un perfil de polarización en las proximidades de cada uno de los electrodos y de gran distorsión en el centro de la película de polímero. La amplitud para cada electrodo cambia con la hidrogenación, sin que cambie ni la forma de la señal ni la posición del máximo. La distorsión central aparentemente es independiente del grado de hidrogenación, aunque se desplaza hacia el ánodo conforme esta aumenta. Esto puede atribuirse a la aparición de secuencias de al menos tres grupos CH₂ consecutivos, hecho que se confirma por las distribuciones de cargas para el polietileno obtenidas por otros autores.³⁷

Siguiendo con esta línea de trabajo se comenzó con el estudio del TS en el polipropileno, cuyo papel como material aislante es aún más importante que el del PVC. Además de por este motivo, se eligió el PP porque presenta la misma tacticidad que el PVC y sus sustituyentes son muy similares en volumen, si bien es menos polar, por tanto su comportamiento se esperaba que fuera muy similar al del PVC, excepto en la polarización.²¹

En el PP las cargas van a depender enormemente de la presencia de la estructura *mmr* y de la longitud de las secuencias isotácticas asociadas a ella.²¹ *mmr* puede tomarse como una discontinuidad molecular local capaz de formar trampas para cargas, cuya profundidad depende principalmente de la extensión de segmento de cadena que es capaz de distorsionar, el cual es capaz de acumular y estabilizar cargas negativas conforme el contenido de *mmr* aumenta, hasta cierto valor.²¹ Así, conforme el contenido

de *mmr* aumenta también lo hace la densidad de carga y la acumulación de cargas negativas cerca del cátodo, al mismo tiempo que disminuye la migración.^{21,38}

Por otra parte, cuanto más separadas estén las estructuras *mmr* en la cadena, esto es, cuanto mayor es la longitud de las secuencias isotácticas, mayor es la facilidad de migración de las cargas negativas. Al contrario ocurre con las secuencias isotácticas cortas, que provocan que las cargas queden más fuertemente atrapadas.²¹

Y por último se ha extendido el estudio al PMMA, que al igual que el PVC es polar. Toureille ya realizó alguna serie de experimentos previos pero no definitivos.^{13,14} De modo que en el presente trabajo se trata de establecer una relación directa entre las cargas espaciales, naturaleza y cantidad y la microestructura del PMMA.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

Los PMMA utilizados (X, Y y Z) son comerciales. Estos polímeros se han caracterizado determinando su peso molecular, del mismo modo que para los polímeros de PVC, y realizando sus espectros de RMN de ^1H , utilizando CDCl_3 como disolvente en un espectrómetro Varian UNITY-500 a 50 °C. Los resultados obtenidos se encuentran en la *Tabla 1*, donde P_r y P_m son el contenido en diadas *r* y *m* respectivamente, siendo $P_r = rr + \frac{1}{2} mr$ y $P_m = mm + \frac{1}{2} mr$.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de PMMA.

Muestra	RMN ^1H			P_m	P_r	Mn (g/mol)
	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>			
X	8,39	43,16	48,45	29,97	70,03	45500
Y	15,16	40,86	43,98	35,59	64,41	43100
Z	20,93	37,92	41,15	39,89	60,11	44900

El PMMA fue previamente purificado utilizando tetrahidrofurano (THF) (ver *Apartado 1.2.1*) como disolvente y agua como agente precipitante. El precipitado resultante se filtró a través de placa porosa, lavándose con metanol y secándose a vacío.

Para la obtención de las muestras se han preparado filmes por compresión en una prensa de laboratorio Collin, a 120 bares de presión y a temperaturas de $T_g + 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3-5 minutos, siendo en cada caso las condiciones mínimamente agresivas para evitar la degradación de las muestras. Los filmes obtenidos tienen un espesor de $170 \pm 20\text{ }\mu\text{m}$, y fueron provistos de dos electrodos de aluminio idénticos (de 20 mm de diámetro depositados por evaporación del material del electrodo) en las dos caras del material. Estos fueron polarizados de manera convencional por la aplicación de un campo de 5 y 20 kV/mm, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.

Las cargas espaciales se determinaron después de un cortocircuito de 42 h. Tiempo utilizado en trabajos anteriores comprobándose la ausencia de cambios en la densidad de cargas espaciales, independientemente del tipo de polímero utilizado.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En trabajos anteriores se ha constatado que en el PMMA la rotación local está más restringida y la posibilidad de la conformación GTTG \cdot TT es menor que en el PVC. Además también existen diferencias en la constante de expansión de la muestra y su permitividad con la temperatura. Los resultados obtenidos para el PMMA indican que las trampas de cargas espaciales, independientemente de su origen (polarización o inyección) se deben a la microestructura del material.^{39,40}

Para confirmar y ampliar este extremo, en este trabajo se recogen las intensidades de corriente obtenidas en el ánodo y en el cátodo de cada una de las muestras tras aplicar el TS bajo las condiciones indicadas. Los resultados se ilustran en las siguientes figuras:

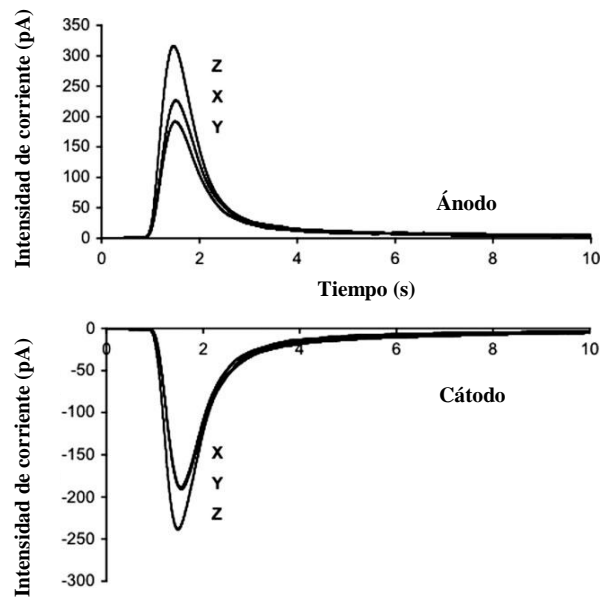


Figura 3. Intensidad de las corrientes de TS obtenidas para las muestras de PMMA polarizadas convencionalmente (90 °C, 30 min) con un campo eléctrico de 5 kV/mm.

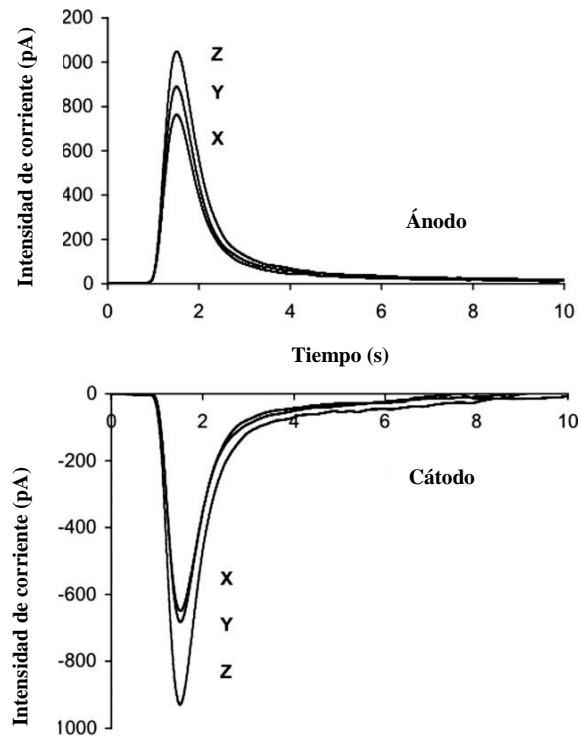


Figura 4. Intensidad de las corrientes de TS obtenidas para las muestras de PMMA polarizadas convencionalmente (90 °C, 30 min) con un campo eléctrico de 20 kV/mm.

En ambos casos el signo de la corriente es positivo en el ánodo y negativo en el cátodo, comportamiento típico de prioridad de inyección de cargas desde los electrodos. Curiosamente, en el PVC el comportamiento que se observa es justamente el contrario, probablemente debido a, que aunque tanto el PMMA como el PVC sean polares, el primero presenta mayores restricciones en la rotación local de sus cadenas. También se observa que la intensidad en el ánodo es mayor que en el cátodo, indicativo de la existencia de algún tipo de polarización en el cátodo.

Cuando el campo aplicado es de 5 kV/mm los máximos de las intensidades varían en el orden $Z > X > Y$ en el ánodo, y en el cátodo $Z > Y \approx X$, lógico por el mayor contenido de estructuras **mmr** y **rmmr** en Z, estructuras que actúan como la mayor trampa de inyección de cargas en el cátodo y el ánodo respectivamente. De acuerdo con esto, la intensidad para Y debería ser mayor que para X. El que esto no ocurra puede deberse a que el campo eléctrico no es lo suficientemente elevado como para diferenciar las microestructuras con diferente disponibilidad. Si nos fijamos en los resultados para el campo de 20 kV/mm vemos que $Z > Y > X$ tanto en el ánodo como en el cátodo, si bien la diferencia no es muy grande, lo que confirma nuestra anterior aseveración.

Aplicando diversos tratamientos matemáticos a los resultados obtenidos^{9,15} de las corrientes en el ánodo y en el cátodo se obtiene la distribución de cargas a lo largo del espesor de la muestra (*Figura 5*).

Fijándonos en la figura podemos ver que existe una prioridad en la inyección de cargas en los dos electrodos. También observamos que la densidad de cargas disminuye en el orden $Z > Y > X$, independientemente del campo aplicado, lo que confirma una vez más que **mmrm** y **rmmr**, y **rrrm** son las estructuras responsables del atrapamiento de cargas.

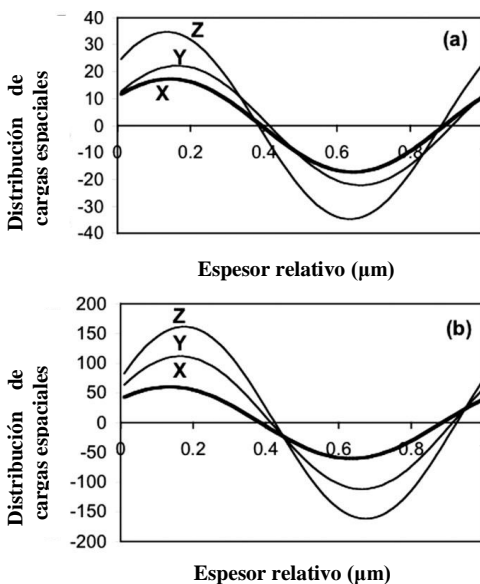


Figura 5. Distribución de las cargas de espacio en muestra de PMMA polarizadas con campos eléctricos de: (a) 5kV/mm y (b) 20 kV/mm.

Y por último se constata la existencia de una polarización en el cátodo, más fácilmente identificable en el campo elevado, confirmando que la polarización se debe a $[mmr]m$ bajo la conformación GTTGTT. De acuerdo con el equilibrio conformacional entre esta conformación y la GTGTTT, el contenido de esta última aumenta de X a Z, al mismo tiempo que lo hace $mmrm$. Esta conformación es muy atípica en el PMMA, a diferencia que en el PVC, lo que confirma la escasez y la prioridad de la polarización en el PMMA y el PVC respectivamente.

5.4 CONCLUSIONES

A la vista de toda la información recogida a través de la técnica del TS se puede concluir que el campo eléctrico aplicado tiene un efecto importante para poder discernir entre microestructuras con diferente disponibilidad, ya que es capaz de influir en el movimiento de rotación de segmentos de la cadena y de los dipolos, y por tanto en la capacidad que tiene el polímero para atrapar cargas.

Como hemos visto, la intensidad en el cátodo es mayor conforme aumenta el contenido en **mmrm**, mientras que la intensidad en el ánodo aumenta cuando lo hace el contenido en **rrrm** y **rmmr**, pero estas dos estructuras evolucionan de forma opuesta, por tanto a campos altos se puede concluir que **rmmr** es más eficiente como trampa de cargas positivas, probablemente debido a la rigidez de la estructura **rrrm** en el PMMA.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para el PVC y el PP, las estructuras **mmrm**, **rrrm** y **rmmr** son las principales trampas para las cargas espaciales negativas (la primera), y positivas (las otras dos).

BIBLIOGRAFÍA

1. B. Hilczer, J. Malecki, Electrects, Studies in Electrical and Electronic Engineering, Vol. 14, 1986, Elsevier-PWN-Polish Scientific Pub, Amsterdam.
2. J. van Turnhout, Thermally Stimulated Discharge of Electrects, Ed. G. M. Sessler, 1980, Springer, Berlin.
3. J. Vandershueren, J. Gasiot, Field Induced Thermally Stimulated Currents, Ed. P. Braunlich, 1979, Springer, Berlin.
4. G. M. Sessler, Physical Principles of Electrects, Ed. G. M. Sessler, 1980, Springer, Berlin.
5. J. Belana, M. Mudarra, J. Calaf, J. C. Cañadas, E. Menendez, IEEE Trans. Elect. Insul, 1993, 28, 287.
6. J. Vanderschueren, Tesis Doctoral, Univ. De Liege, 1974.
7. R. E. Collins, J. Appl. Phys., 1976, 47, 4804.
8. A. S. de Reggi, C. M. Guttmann, F. I. Mopsik, G. T. Davis, M. G. Broadhurst, Phys. Rev. Lett., 1978, 40, 413.
9. A. Cherifi, M. Abou Dakka, A. Toureille, IEEE Trans. Elect. Insul., 1992, 27, 1152.
10. S. B. Lang, D. K. Dans Gupta, J. Appl. Phys., 1986, 59, 2151.
11. C. Alquie, G. Dreyfus, J. Lewiner, Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1483.
12. C. Le Gressus, F. Valim, M. Henriot, M. Gautier, J. P. Durand, T. S. Sudarskam, R. G. Bommakanti, G. Blaise, J. Appl. Phys., 1991, 69, 6325.
13. A. Toureille, P. Notingher, N. Vella, S. Malrieu, J. Castellón, Polym. Int., 1998, 46, 81.
14. N. Vella, A. Joumha, A. Toureille, Space Charge Measurement by the Thermal Step Method and TSDC in PMMA. Eds. J. Lewiner, D. Mourisseau, C. Alquie, Proceedings of the 8th International Symposium on Electrets, IEEE Service Center, 1994, Piscataway, NJ.
15. A. Toureille, Rev. Gen. Elect., 1991, 8(91), 15.
16. C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi, Phys. Rev., 1966, 148, 816.
17. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, Macromol. Chem. Phys., 1996, 197, 1301.
18. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, Macromol. Chem. Phys., 1997, 198, 457.
19. N. Guarrotxena, J. Millán, N. Vella, A. Toureille, Polymer, 1997, 38, 4253.

20. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polymer*, 1998, 39, 3273.
21. N. Guarrotxena, A. Toureille, J. Millán, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 81.
22. N. Guarrotxena, J. Millán, G. Sessler, G. Hess, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2000, 21, 691.
23. N. Guarrotxena, G. Martinez, J. M. Gomez-Elvira, J. Millán, *Macromol. Rapid. Commun.*, 1994, 15, 189.
24. J. Millán, G. Martinez, J. M. Gomez-Elvira, N. Guarrotxena, P. Tiemblo, *Polymer*, 1996, 37, 219.
25. J. J. del Val, J. Colmenero, G. Martinez, J. Millán, *J. Polym. Phys.*, 1994, 32, 871.
26. N. Vella, N. Guarrotxena, A. Toureille, J. Millán, *J. Elect.*, 1997, 40-41, 301.
27. G. D. Smith, P. J. Ludovice, R. L. Jaffe, D. Y. Yoon, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 164.
28. P. Tiemblo, G. Martinez, J. Millán, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1995, 33, 1243.
29. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polym. Int.*, 1998, 46, 42.
30. N. Vella, A. Toureille, N. Guarrotxena, J. Millán, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, 2000, 7(3), 329.
31. R. Paukkeri, A. Lehtinen, *Polymer*, 1993, 34, 4083.
32. N. Guarrotxena, N. Vella, J. Millán, S. Agnel, A. Toureille, *Polym. Int.*, 2000, 49, 1279.
33. N. Guarrotxena, N. Vella, A. Toureille, J. Millán, *Polym. Int.*, 1998, 46, 65.
34. J. Contreras, *Tesis Doctoral, Univ. Compl. Madrid*, 1997.
35. N. Vella, A. Toureille, N. H. Zebouchi, H. Giam, *REE Special Cables Isol.*, 1996, 102.
36. N. Guarrotxena, J. Contreras, A. Toureille, J. Millán, *Polymer*, 1999, 40, 2639.
37. N. Vella, *Tesis Doctoral, Inst. Nat. Polytech. Tolouse*, 1996.
38. N. Guarrotxena, J. Millán, *Polym. Bull.*, 1997, 39, 639.
39. M. Mudarra, A. Joumha, J. Belana, A. Toureille, *Polymer*, 1994, 40, 6977.
40. N. Guarrotxena, M. de Frutos, *Polym. Int.*, 2007, 56, 621.

CONCLUSIONES

A partir de todo lo expuesto en los capítulos anteriores, queda claramente demostrado que todas las propiedades objeto de estudio dependen en gran medida de la microestructura derivada de la tacticidad, particularmente de las configuraciones terminales de secuencias isotácticas.

Las conformaciones GTTG⁻TT ligadas a secuencias isotácticas lo suficientemente largas presentan un gran volumen libre y una gran facilidad de rotación hacia la conformación GTGTTT, alta movilidad local y por tanto una capacidad nula de interacciones intermoleculares, es decir, un menor acoplamiento que el resto de las conformaciones que intervienen en la reacción de sustitución. La facilidad y la naturaleza de la movilidad de *m[mmr]* depende de la longitud de la secuencia isotáctica adyacente. Cuanto más larga es la secuencia asociada, más fácil resulta la movilidad de la conformación terminal *m[mmr]*.

Por tanto, la eliminación de la pentada *m[mmr]* provoca que una de sus conformaciones tome una estructura más rígida (*Figura 7, Capítulo 2*).

Dada la estrecha relación existente entre cualquier comportamiento físico y el volumen libre y facilidad de movimiento rotacional del segmento de cadena involucrado, queda claro que cualquier cambio en el contenido de una u otra conformación, o la sustitución de una por otra, va a afectar en diferente grado a las diferentes propiedades físicas del polímero.

Así, en el caso del envejecimiento físico, donde una mayor reticencia al movimiento, de origen intramolecular e intermolecular, exige un mayor aporte de energía adicional para que el polímero vuelva al equilibrio, la desaparición de las conformaciones más flexibles durante la modificación química explicaría el aumento del área del pico endotérmico observado experimentalmente. Es decir, la conformación GTTG-TT de *mmr*, siempre que esté unida a secuencias isotácticas lo suficientemente largas, es responsable de mejorar la relación del equilibrio entalpía-temperatura del material.

Lo mismo ocurre en la relajación β , que está relacionada con la movilidad de las pentadas *m[mmr]*, y en especial con la conformación GTGTTG⁻TT al final de secuencias isotácticas largas.

Del mismo modo, mediante la técnica del TS, que es capaz de influir en el movimiento de rotación de segmentos de la cadena y de los dipolos, y por tanto en la capacidad que tiene el polímero para atrapar cargas, se puede concluir que el campo eléctrico aplicado tiene un efecto importante para poder discernir entre microestructuras con diferente disponibilidad, de manera que ***mmr*** es más eficiente como trampa de cargas positivas, probablemente debido a la rigidez de la estructura ***rrrm***.

En resumen, en el presente trabajo se ha demostrado el papel predominante de las conformaciones anteriores dependientes de la tacticidad en las siguientes propiedades y comportamientos:

a) La tetraada ***mmr***, terminal de secuencias isotácticas de al menos una heptada de longitud, es el factor determinante en el proceso de envejecimiento debido a que la conformación GTTG⁻TT ligada a una secuencia isotáctica presenta un gran volumen libre, una alta movilidad local y una capacidad nula de interacciones intermoleculares. (Capítulo 2).

b) La relajación β está relacionada con la movilidad de las pentadas ***m[mmr]***, y en especial con la conformación GTGTTG⁻TT al final de secuencias isotácticas largas. (Capítulo 3).

c) Los resultados de la mezcla de PVC y PMMA son concordantes con los trabajos que consideran los volúmenes libres de cada uno de los polímeros, de modo que las moléculas de PVC pueden acomodarse en las cavidades de las cadenas de PMMA, cuyos volúmenes libres son inherentes a las conformaciones de cada polímero. (Capítulo 4).

d) El campo eléctrico aplicado es capaz de influir en la capacidad del polímero para atrapar cargas en función de la rigidez y volumen libre de las distintas conformaciones del mismo determinadas por el movimiento de rotación de segmentos de la cadena y la orientación de los dipolos. (Capítulo 5).

Estas correlaciones constituyen una aportación original al conocimiento de los mecanismos, a nivel molecular, de los procesos que determinan las propiedades y las prestaciones de los materiales polímeros.

ABSTRACT

The aim of this work is to establish a correlation between vinyl polymer materials microstructures and their physical properties to lead a better understanding of the mechanisms involved on the physical and technological behaviours of these polymers. By producing polymer samples of different microstructure, as accurately stated through NMR spectroscopy, a straight relation between it and some of the physical properties of PVC materials could be demonstrated. As a result, different stereochemical microstructure compositions, well established in our laboratory as local disruptions along the rather regular chain structure, were prepared by chemical modification in cyclohexanone of PVC.

The chemical modifications occur by a S_N^2 mechanism, a stereoselective reaction where only the **mm** isotactic and **mr** heterotactic triads, termini of iso and syndiotactic sequences respectively, react. In fact, the only reactive groups which accomplish all S_N^2 reaction requirements are the **m[mmr]** and **rrmr** pentads relate preferably to long isotactic and syndiotactic sequences. Actually, the **[mmr]** tetrad when relating to isotactic sequences equal or longer than one heptad, is able to adopt either the **GTTG⁻TT** or the **GTGTTT** conformation, the former one being much lesser probable than the latter. As we stated along the manuscript, the **GTTG⁻TT** conformation proves to be of great importance because it exhibits great free volume and low coupling in rotational mobility, relative to other microstructures.

Modification degrees and microstructural compositions of samples have been determined by UV/Vis spectroscopy with the help of a calibration curve, previously performed in our research group and NMR- ^{13}C respectively.

The physical ageing (by Dynamic Scanning Calorimetry, DSC), β relaxation (by Dynamical Mechanical Thermal Analysis, DMTA), electrical charge content and distribution (by Thermal Step, TS) and miscibility with PMMA behavior of both unmodified and modified PVC samples.

All the obtained results are concomitant and give evidence of the play role of some definite stereochemical microstructures in the studied physical properties. Physical ageing, β relaxation, electrical charges behaviour and miscibility, strongly depend on the microstructure related to the tacticity, especially at the ending configurations of isotactic sequences. **GTTG⁻TT** conformations termini of long-enough isotactic sequences show a great free

volume and easy rotation capability, as well as high local mobility and void intramolecular interactions capability. Therefore, the elimination of this structure by chemical modification or temperature polymerisation of vinyl polymers (PVC and PMMA) involves changes in rigidity, free volume, mobility and interaction capability, which strongly affects and explains the physical behaviours of these vinyl polymers. Thus, these samples prove to be appropriate models to study the relationship between any physical property and stereochemical microstructure of vinyl polymers.

